

**Elementspeziesanalytik  
anionischer Aluminium-Carbonsäure-Komplexe  
mittels Ionenchromatographie**

**Dissertation**

zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem  
Fachbereich Chemie  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von

**Dipl.-Chem. Oliver Happel**  
aus Wüstensachsen

Marburg/Lahn 2007

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg am 11.09.2007 angenommen.

Erstgutachter:	Prof. Dr. A. Seubert
Zweitgutachter:	Prof. Dr. U. Tallarek

Tag der mündlichen Prüfung: 25.09.2007

*In nur vier Zeilen was zu sagen,  
erscheint zwar leicht, doch es ist schwer!  
Man braucht ja nur mal nachzuschlagen:  
die meisten Dichter brauchten mehr...*

HEINZ ERHARDT



## Vorwort

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit vom Januar 2004 bis zum Juni 2007 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Seubert angefertigt.

Der Ort und Zeitrahmen, die beteiligten Personen und das Thema einer Dissertation sollten eine konstruktive Einheit bilden. Das dem so war, ist vor allem Herrn Prof. Dr. A. Seubert zu verdanken. Während der Arbeit an der Elementspeziesanalytik öffneten sich immer wieder Türen, hinter denen gesuchte Antworten, aber auch neue Fragen hervorkamen. Für den gewährten Freiraum, der zur Erkundung solcher Wege notwendig ist, möchte ich mich herzlich bei meinem Doktorvater bedanken.

Herrn Prof. Dr. U. Tallarek danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats dieser Arbeit.

Für die kristallographische Charakterisierung und die fachliche Unterstützung bei der Publikationsvorbereitung der drei kristallinen Aluminium-Äpfelsäure-Spezies möchte ich Herrn K. Harms für seine zeitnahe und konstruktive Hilfe danken. Weiterhin sind auch die Mitarbeiter der NMR-Abteilung zu erwähnen, die die Messungen unter speziellen Bedingungen ermöglicht haben.

Wenn es darum ging, den Raum hinter einer Tür zu erkunden, dann habe ich das oft in Zusammenarbeit mit Vertiefungsstudenten getan. Ihr Engagement war eine große Bereicherung, weshalb ich mich an dieser Stelle auch bei ihnen herzlich bedanken möchte. Mit Projekten zur Aluminium-Malat-Speziierung haben sich Jens Völlner, Michael Ellferding, Andreas Röder und Mareike Wacker beschäftigt. Untersuchungen zur Komplexchemie des Tartronsäure-Liganden wurden von Andreas Authmann und Boris Meisterjahn durchgeführt. Alexander Peukert hat ein Speziierungs-Projekt mit Gallium und Anna Teiz eines mit Eisen und Chrom bearbeitet. Zuletzt seien drei Vertiefungsprojekte erwähnt, in denen sich Johanna Heine, Georg Jochem und Torben Villnow mit Tiron als Reagenz zur Aluminiumspezierung beschäftigt haben.

Weiterhin dürfen die ehemaligen und aktiven Mitglieder des Arbeitskreises nicht unerwähnt bleiben, da sie es sind, die mich einen Großteil der Zeit erleben durften. Ein spezielles Dankeschön soll jetzt auch an Anne Rieß, Vanessa Theis, Jens Völlner, Jürgen Knöll und Alexander Peukert gerichtet werden, die sich zur Korrektur so mancher Kapitel dieser Arbeit hinreißen ließen. Besonders ist hier auch Wolfgang Hornfeck zu erwähnen, der nicht nur über kristallographische Aktivitäten (Pulvermessungen) fachlich zu dieser Arbeit beigetragen hat, sondern mit dem ich in der vergangenen Zeit auch viele wichtige, unwichtige, lustige und kranke Diskussionen geführt habe.

Ich möchte es nicht unterlassen, *MS Word* zu danken, da es mich während des Schreibens dieser Arbeit kein einziges Mal enttäuscht hat.

Von Herrn J. W. Goethe möchte ich den Satz *Wer immer strebend sich bemüht, den können wir erlösen* aus seinem Faust II nennen, der ein steter Begleiter meines Studiums war.

Meiner Familie und Elvira möchte ich abschließend für die harmonische außeruniversitäre Zeit der letzten Jahre danken.



# Kurzzusammenfassung

Oliver Happel

**Speziesanalytik anionischer**

**Aluminium-Carbonsäure-Komplexe mittels Ionenchromatographie**

Stichworte: Speziesanalytik, Chelatkomplexe, Aluminium, Carbonsäuren, Anionen-chromatographie.

In der vorliegenden Arbeit werden anionische Aluminium-Carbonsäure-Komplexe über Ionenchromatographie getrennt und mit Hilfe der Atomemission elementspezifisch detektiert. Mittels der eingesetzten Kopplungsmethode und unter Verwendung von kristallinen Speziesstandards ist es möglich, eine Identifizierung und Quantifizierung vieler vorkommender Aluminium-Komplexe in Lösung durchzuführen.

Citronensäure als Ligand bildet mit Aluminiumkationen mehrere anionische Komplexspezies aus. Besonderes Interesse galt der Lösungsschemie dreier bereits kristallographisch beschriebener Al-Citrat-Spezies ( $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ ,  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  und  $\text{AlCit}_2$ ). Es konnte gezeigt werden, dass sich die thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften der Spezies teilweise drastisch unterscheiden.

Mit der Kristallisation zweier Aluminium-Malat-Komplexe ( $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  und  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ ) konnten definierte Speziesanionen geschaffen werden, die zur Charakterisierung von Aluminium-Malat-Modelllösungen wichtige Beiträge geleistet haben. Der Einfluss des pH-Wertes wie auch des Metall-zu-Ligand-Verhältnisses wurde bei dem Al-Malat-Modellsystem eingehend untersucht, wodurch Stabilitätsbereiche einzelner Spezies ermittelt werden konnten.

In Aluminium-Tartronsäure-Mischungen konnte gezeigt werden, dass bis zu zwölf anionische Komplexe in Modellen enthalten sind, deren jeweiliger Speziesanteil empfindlich vom pH-Wert abhängt. Neben der Aufstellung der Spezies-Verteilungskurve in einem Bereich von pH 2 bis pH 9 wurden auch die Komplexladungen der bislang noch nicht näher strukturell charakterisierten Anionen ermittelt.

Ebenfalls wurden mit der IC-ICP-AES-Methode Elementspeziesanalysen an Gallium-, Eisen- und Chrom-Carbonsäure-Modelllösungen durchgeführt. Während die Gallium-Speziierung bislang noch unbefriedigend ist, konnte für die Eisen- und Chrom-Modelle gezeigt werden, dass die Ionenchromatographie auch hier eine leistungsstarke Speziierungsmethode sein kann.

Es konnte gezeigt werden, dass die photometrische Al-Detektion mittels Tiron-Nachsäulenderivatisierung kein Ersatz zum ICP-AES-Detektor ist, da kein quantitativer Umsatz vorliegt. Diese Einschränkung führte aber zu einer Reihe von Experimenten, über die nähere Aussagen zur Komplexumbaukinetik diverser Aluminium-Carbonsäure-Komplexe zugänglich wurden. Es wurde mittels Tiron-Detektion möglich, das Komplexbildungspotential wichtiger Carbonsäuren einzustufen und den temperaturabhängigen Komplexumbau definierter Speziesanionen zu verfolgen. Mit Hilfe der Nachsäulenderivatisierungsreaktion bei verschiedenen Temperaturen konnte zudem für verschiedene Komplexanionen eine feine Abstufung in der Komplexabbaukinetik ermittelt werden.





# Abstract

Oliver Happel

## **Speciation of anionic**

## **aluminium carboxylic acid complexes by ion exchange chromatography**

Keywords:

Speciation, chelate complex, aluminium, carboxylic acid, small organic acid, anion exchange chromatography.

The aim of this work is the separation of several anionic aluminium species by anion exchange chromatography coupled online with atomic emission spectrometry. The benefits of crystallized complex species as reference materials for the species characterization are also shown.

Citric acid and aluminium ions built up several anionic complexes. The solution chemistry of three in literature described aluminium citrate complexes ( $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  and  $\text{AlCit}_2$ ) was investigated and their different thermodynamic and kinetic behaviour was shown by ion chromatographic separations.

The two anionic aluminium malate complexes  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  and  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$  were synthesized and characterized by X-ray techniques. The benefits of those crystalline complexes for the speciation of aluminium malate model solutions by ion chromatography were shown. The species distribution in several models was investigated by varying the pH and the metal-to-ligand-amount of the solutions.

Up to twelve anionic complex ions are presented in solutions containing aluminium ions and tartronic acid. The species distribution in those models depends strongly on pH-variations. Distribution curves in a range from pH 2 to pH 9 and ion charges of the separated aluminium tartronate complexes are given. Their structural characterization is still missing.

The speciation of gallium-, iron- and chromium-complexes with citrate and malate ligands was investigated using the IC-ICP-AES technique. The gallium speciation by ion chromatography is still unsatisfactory, but this method can be a useful tool for the speciation of iron- and chromium-complexes.

There was no success of using Tiron as photometric reagent for the detection of aluminium by post column derivatization, because this reagent does not react fully with stable or inerte aluminium complexes in short time. Instead, this property can be used for the investigation of thermodynamic and kinetic data of the complexes: It was possible to determine the power of complexation for some carboxylic acids with aluminium ions. Additionally the monitoring of the complex decomposition of some dissolved species was carried out with various sample temperatures. The Tiron post column derivatization under different reaction temperatures shows graduated kinetic data of complex decompositions.



## Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung .....	4
2 Chemie des Aluminiums .....	6
2.1 Grundlagen .....	6
2.2 Aluminium in wässrigen Lösungen .....	9
2.3 Grundlegendes zu Aluminium-Carbonsäure-Komplexen .....	10
2.4 Einflussgrößen auf die Stabilität von Metall-Ligand-Komplexen .....	19
3 Elementspeziesanalytik des Aluminiums .....	21
3.1 Grundlagen .....	21
3.2 Methoden der Aluminium-Speziesanalytik .....	22
3.3 Aktuelle Trends in der Aluminium-Speziesanalytik .....	25
4 Chromatographie .....	39
4.1 Grundlagen der Chromatographie .....	39
4.2 Theoretische Betrachtungen .....	39
4.3 Ionenchromatographie .....	42
4.4 Trennmechanismen .....	43
4.4 Retentionsmodell .....	46
4.5 Detektoren in der Ionenchromatographie .....	52
4.6 Stationäre Phasen in der Anionenchromatographie .....	56
5 Verwendete Detektionsarten .....	59
5.1 Instrumenteller Aufbau eines ICP-AES .....	59
5.2 Atomanregung .....	62
6 Aufgabenstellung und allgemeine Hinweise zur verwendeten Kopplung .....	64
6.1 Aufgabenstellung .....	64
6.2 Generelles zur verwendeten Kopplung .....	66
6.3 Ergänzende Hinweise zu den Daten der Tabelle 6.1 .....	68
7 Al-Citrat-Modelle und Al-Citrat-Kristalle .....	73
7.1 Einführung in das Al-Citrat-Modell-System .....	74
7.2 Kenntnisstand durch <i>M. Busch</i> und <i>O. Happel</i> .....	75
7.3 Vorstellung der literaturbekannten Spezieskristalle .....	78
7.4 Chromatogramme der kristallisierten Speziesanionen .....	81
7.5 Chromatographische Charakterisierung der $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Spezies .....	83
7.6 Chromatographische Charakterisierung der $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Spezies .....	86
7.7 Chromatographische Charakterisierung der $\text{AlCit}_2$ -Spezies .....	90
7.8 Ladungsbestimmungen an Modellen und gelösten Kristall-Spezies .....	94
7.9 Abschließende Übersicht über die Al-Citrat-Komplexe .....	97
8 Kristallstrukturbeschreibung von zwei Al-Malaten .....	100
8.1 Motivation zur Herstellung kristalliner Al-Malate .....	100
8.2 Die $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Spezies .....	102
8.3 Die $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Spezies .....	105
8.4 Abstände und Winkel in den Speziesanionen des $\text{Al}_4\text{O}_6$ -Käfig-Typs .....	109

8.5 NMR-Experimente .....	111
8.6 Elementaranalyse .....	119
8.7 Ausblick auf analoge bzw. neue Komplexanionen .....	119
9 Al-Malat-Modell-Lösungen und gelöste Kristalle .....	122
9.1 Ein einführendes Beispiel in das Al-Malat-Modell-System .....	123
9.2 Einflussgrößen auf die Speziesverteilung in Modellen .....	133
9.3 Das Verhalten des $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Speziesanions in Lösung .....	151
9.4 Untersuchungen an dem $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Speziesanion .....	156
9.5 Stöchiometriemessungen mittels IC-ICP-AES und IC-ICP-MS-Kopplung .....	159
9.6 Kalibrieren des Retentionsmodells mit Hilfe definiert geladener Speziesanionen .....	165
10 Aluminium-Tartronsäure-Spezies .....	167
10.1 Herstellung und Komplexierungsverhalten der Tartronsäure .....	168
10.2 Chromatographische Untersuchungen an Al-Tartronat-Modellen .....	172
10.3 Chromatographische Untersuchungen an Al-Tartronat-Kristallen .....	187
11 Weitere Carbonsäuren als Liganden für $\text{Al}^{3+}$ .....	190
11.1 Strukturen und Einordnung der Carbonsäure-Liganden .....	190
11.2 Aluminium-Dicarbonsäure-Modelle .....	192
11.3 Aluminium-Hydroxycarbonsäure-Modelle .....	196
11.4 Abschließender Überblick .....	200
12 Gallium-, Eisen- und Chromionen als Alternativen zum Aluminium .....	201
12.1 Gallium-Carbonsäure-Komplexe .....	201
12.2 Eisen-Carbonsäure-Komplexe .....	215
12.3 Chrom-Carbonsäure-Komplexe .....	222
13 Tiron .....	229
13.1 Allgemeines über Tiron als Derivatisierungsreagenz .....	229
13.2 Photometrische Detektion .....	230
13.3 Bestimmung der Stöchiometrie des Al-Tiron-Komplexes .....	233
13.4 Konkurrenzexperimente mit Carbonsäuren und $\text{Al}(\text{Tiron})_3$ .....	237
13.5 Komplexzerfalls-Experimente mit UV-Tiron-Detektion .....	241
13.6 Tiron als Nachsäulenderivatisierungsreagenz .....	254
13.7 Das Derivatisierungsverhalten des Tirons bei Al-Spezies .....	258
14 Zusammenfassung .....	267
15 Experimenteller Teil .....	275
15.1 Verwendete Geräte .....	275
15.2 Verwendete Chemikalien .....	276
15.3 Herstellen des Eluenten und der Modelllösungen .....	277
15.4 Darstellung der Tartronsäure .....	278
15.5 Darstellung der kristallinen Verbindungen .....	280
16 Literatur .....	287

---

Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
Cit	Citrat, Anion der Citronensäure
cps	counts per second
d, h, min, s	Tag, Stunde, Minute, Sekunde
DVB-MMA	Divinylbenzol-Methylmethacrylat Copolymere
ESA	Elementspeziesanalytik
FT-IR	Fouriertransform-Infrarotspektrometrie
GC	Gaschromatographie
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IC	Ionenchromatographie
IC-ICP-AES	Online-Kopplung von Ionenchromatographie mit ICP-AES-Detektion
IC-ICP-MS	Online-Kopplung von Ionenchromatographie mit ICP-MS-Detektion
ICP	Inductively Coupled Plasma (induktiv gekoppeltes Plasma)
ID	Innendurchmesser / mm
Isocitrat	Anion der Isocitronensäure
Lactat	Anion der Milchsäure
Malat	Anion der Äpfelsäure
Malonat	Anion der Malonsäure
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanz)
Ox	Oxalat, Anion der Oxalsäure
R. T.	Raumtemperatur
SEC	Size Exclusion Chromatography (Größenausschlusschromatographie)
Suc	Succinat, Anion der Bernsteinsäure
Tartrat	Anion der Weinsäure
Tartronat	Anion der Tartronsäure
UV-VIS	Spektralphotometrie im ultravioletten und sichtbaren (visuellen) Bereich
mAU	Milli-Extinktionseinheiten
mz	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis bei Massenspektren
EXAFS	Extended X-ray Absorption Fine Structure

# 1 Einleitung

In der Erdkruste ist Aluminium weit verbreitet. Da es sich um ein sehr unedles Metall handelt, kommt es nicht gediegen, sondern meist als Oxid oder Alumosilicat vor. Der pH-Wert des Bodens hat auf die chemische Form und Löslichkeit der Aluminiumverbindungen einen entscheidenden Einfluss: Während in einem Bereich von pH 6 bis pH 8 die genannten Verbindungen praktisch unlöslich sind, kann ein signifikanter Konzentrationsanstieg an reaktiven Aluminiumionen in sauren oder basischen Böden gefunden werden. Im leicht sauren Bereich können sich über Polymerisationsreaktionen hochgeladene Polykationen, im stärker Sauren hingegen Aluminiumhexaaquoionen bilden. So kann z. B. saurer Regen zu einem erhöhten Säureeintrag führen, wobei das Ausmaß der pH-Absenkung in erster Linie von der Pufferkapazität des Bodens abhängt.

Weiterhin muss beachtet werden, dass es sich bei Böden meist um Multikomponenten- und Multiphasensysteme handelt, in denen zahlreiche weitere Aluminiumspezies gebildet werden können. Dazu stehen anorganische Anionen und organische Liganden mit kleinem Molekulargewicht, wie z.B. Carbonsäuren, und mit großem Molekulargewicht, wie z. B. Huminstoffe, zur Verfügung. Die sich ausbildende Speziesverteilung hängt neben dem vorhandenen Ligandangebot vornehmlich vom pH-Wert des Bodens und den Konzentrationen der verschiedenen Verbindungen ab.

Die entstehenden Aluminiumspezies können neben der bereits getroffenen Unterscheidung über ihre Liganden auch in Bezug auf ihr thermodynamisches und kinetisches Verhalten klassifiziert werden: So können aus thermodynamischer Sicht vorliegende Komplexe als stabil oder instabil eingestuft werden. Daneben ist auch ihr kinetisches Verhalten von Bedeutung, das von inert bis labil eingestuft werden kann. Beide Aspekte sind bei der Elementspeziesanalyse neben der Charakterisierung der Verbindung von besonderer Bedeutung, da sich oftmals über sie wichtige Aussagen zur Toxizität treffen lassen: Aluminiumionen können auf Pflanzen, Tiere und den Menschen toxisch wirken, wobei ihr negativer Einfluss mit zunehmender Stabilität bzw. höherer Inertheit der Spezies abnimmt. Somit entscheiden die Reaktivität und die Mobilität der untersuchten Aluminiumspezies zu einem hohen Anteil über deren toxikologisches Verhalten.

Viele Methoden der Elementspeziesanalytik des Aluminiums nutzen Extraktionsverfahren und kinetisch kontrollierte Reaktionen zur Unterscheidung von verschiedenen reaktiven Aluminiumspezies in Böden und Wässern. Mit solchen Verfahren ist es möglich, den Gehalt des reaktiven Aluminiums, das über einen erhöhten Säureeintrag entstanden ist, von dem des gebundenen Aluminiums getrennt zu bestimmen. Eine solche Analytik kann bereits zu einer ersten Aussage bezüglich der Pflanzentoxizität einer Bodenprobe führen.

Obwohl die genannten Techniken wertvolle Hinweise auf die Reaktivität der vorliegenden Aluminiumspezies liefern, enthalten sie oft keine genauen Speziesinformationen. Werden neben den ermittelten Summengehalten der einzelnen Fraktionen genauere Daten zu den vorhandenen Spezies gewünscht, müssen selektive Analysemethoden angewendet werden. In erster Linie sind hierbei chromatographische Trenn- und spektroskopische Detektionstechniken zu nennen. Mit ihrer Hilfe ist es oft möglich, definierte Spezies qualitativ und quantitativ nachzuweisen, wobei auch komplizierte Speziesmischungen analysierbar sind. Zusätzlich zur chromatographischen Trennung und empfindlichen atomspektrometrischen Detektion sind zur eindeutigen Interpretation der durchgeführten Analysen Vergleichssubstanzen (Standards) erforderlich. Sind solche Standards vorhanden, so ist es mit der geeigneten analytischen Methode möglich, auch in einer Realprobe die Speziesverteilung zu bestimmen.

Die Elementspeziesanalytik anionischer Aluminium-Carbonsäure-Komplexe ist von berechtigtem Interesse, da von Pflanzen oftmals mittels chelatisierender Carbonsäuren das im Boden vorhandene reaktive Aluminium detoxifiziert wird. Aluminiumionen stoppen das Wurzelwachstum und stören die Wasseraufnahme der Pflanze, wobei bei zu hohen Gehalten letztlich ein Absterben die Folge ist. Die Tragweite der Detoxifizierung über Carbonsäurekomplexe ist daher enorm, da es mit diesem Mechanismus möglich ist, einige Pflanzen auch auf leicht saurem Boden zu kultivieren. Als Chelatligand für Aluminiumionen ist an erster Stelle die Citronensäure zu nennen, da sie in jedem Lebewesen vorhanden ist und mit Aluminiumionen teilweise sehr stabile Komplexe bildet. Die Äpfelsäure als weiterer mehrzähliger Ligand kommt ebenfalls in vielen Pflanzen vor und besitzt die Fähigkeit, mit Aluminium vielfältige Komplexe auszubilden. Daher ist die Spezifizierung des Aluminiums mit diesen beiden Liganden ein Hauptanliegen dieser Arbeit.

## 2 Chemie des Aluminiums

### 2.1 Grundlagen

#### Geschichte und Herstellung des Aluminiums

Aluminium kommt überwiegend in Form von Silikatverbindungen in der Erdkruste vor und ist mit einem Gewichtsanteil von 7,6% das dritthäufigste Element nach Sauerstoff und Silicium [1]. Desto verwunderlicher ist es, dass es erst 1825 entdeckt wurde. Allerdings wurde bereits längere Zeit vermutet, dass die für die Herstellung von Keramik verwendete Tonerde das Oxid eines noch unbekannten Metalls enthielt [2]. In der 1789 von *Antoine de Lavoisier* aufgestellten Tabelle der „Substances simples“ wird Tonerde (Aluminiumoxid) zwar schon erwähnt, jedoch gelang es erst nach der Darstellung von Natrium – einem starken Reduktionsmittel – *Hans Christian Oersted*, das Metall ausgehend von Aluminiumchlorid herzustellen. Nachdem im zweiten Drittel des 19. Jahrhunderts die elektrische Energie ausreichend verfügbar war, eröffnete sich die Möglichkeit, Aluminiumoxid elektrolytisch direkt zum Metall zu reduzieren. Den Durchbruch in der Aluminiumherstellung brachte erst das Verfahren der Schmelzflusselektrolyse, das 1886 von dem Franzosen *Paul Louis Héroult* und dem Amerikaner *Charles Martin Hall* zum Patent angemeldet wurde. Bis auf den heutigen Tag ist dieses HÉROULT-HALL-Verfahren, trotz einer umfangreichen Suche nach energiesparenderen Alternativen, immer noch die Methode der Wahl.

Zur Herstellung des Metalls wird Bauxit verwendet, welches mit einem Gehalt von ca. 50% das wichtigste aluminiumhaltige Edukt ist. Die Nebenbestandteile sind Eisenoxid (ca. 20%), Kieselsäure, Titanoxid und weitere Mineralien. Zur Abtrennung dieser Verunreinigungen wird folgendes 1887 von *Karl J. Bayer* entwickelte und nach ihm benannte Verfahren angewendet: Bauxit wird unter Druck mit Natronlauge bei 170 °C aufgeschlossen. Aus der abgetrennten Natriumaluminat-Lösung kann reines Aluminiumhydroxid ausgefällt werden, das unter Wasserabgabe beim Glühen wieder in Aluminiumoxid übergeht. Da der Schmelzpunkt des Aluminiumoxides bei 2050 °C technisch nur schwer realisiert werden kann, wird durch den Zusatz von Kryolith ( $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ) eine bei 950 °C schmelzende eutektische Mischung erhalten. Die Elektrolyse der Schmelze findet unter Verwendung von Kohleelektroden bei Spannungen von 5 – 7 Volt und mehreren zehntausend Ampere statt. Das sich abscheidende Aluminium



sammelt sich aufgrund seiner höheren Dichte auf dem Boden der Elektrolysewanne und wird durch die darauf schwimmende Salzschnmelze vor Luftoxidation geschützt.

Es werden weltweit ca. 15 Mio. Jahrestonnen Aluminium nach dem HÉROULT-HALL-Verfahren hergestellt, obwohl es den Nachteil eines hohen Verbrauches an teurer elektrischer Energie aufweist. Theoretisch sollte der Energieaufwand 6,2 kWh/kg Aluminium betragen, in der Praxis wird jedoch nahezu die doppelte Menge benötigt [2].

### **Technische Eigenschaften**

Dank des niedrigen Schmelzpunktes von 660 °C lässt sich Aluminium leicht gießen und verarbeiten. Von besonderer technischer Bedeutung ist die sehr hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit, die direkt auf Silber und Kupfer folgt. Weiterhin ist seine geringe Dichte ein wesentliches Kriterium für den breiten technischen Einsatz. Obwohl es sich um ein unedles Metall handelt, werden Gegenstände kaum durch Luftfeuchtigkeit und Sauerstoff angegriffen. Diese Korrosionsfestigkeit beruht auf einer fest haftenden dünnen Aluminiumoxidschicht, die sich sofort bei Kontakt mit Luft oder Wasser bildet. Im ELOXAL-Verfahren wird durch elektrisches Oxidieren die passivierende Schicht weiter aufgebaut, was zu einer Verstärkung des Korrosionsschutzes führt.

### **Physiologische Bedeutung**

Obwohl Aluminium in der Erdkruste praktisch überall vorhanden ist, gibt es keine Hinweise auf eine physiologische Funktion des Aluminiums [2]. Auf Pflanzen und Tiere hat es meistens sogar toxische Wirkung.

Ein möglicher Weg der Aluminiumaufnahme erfolgt über den Magen-Darm-Trakt. Dem Körper werden täglich 10 mg bis 100 mg des Metalls über Nahrungsmittel zugeführt, die als schwer lösliche Phosphate fast vollkommen unresorbiert ausgeschieden werden. Nur zu ca. 1% erfolgt eine Resorption. Durch die Magensäure werden die meisten Aluminium-Spezies aufgrund des niedrigen pH-Wertes (1 bis 2) in  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  überführt. Werden säurehaltige Lebensmittel in Aluminiumgeschirr aufbewahrt, kann es zu einer erhöhten Aluminium-Aufnahme kommen [3].

Bei Exposition aluminiumhaltiger Flugstäube (z.B. Bauxit) gewinnt ein zweiter Aufnahmeweg an Bedeutung: Über die Lungen können bis zu 10% resorbiert werden. Die Verteilung des aufgenommenen Aluminiums erfolgt über das Blut, für die Ausscheidung sind fast ausschließlich die Nieren verantwortlich. Die akute Toxizität löslicher Aluminiumverbindungen ist gering ( $\text{LD}_{50}$  von  $\text{AlCl}_3$  bei der Ratte liegt bei  $\beta(\text{Al})$

= 420 mg/kg), wobei der Wirkungsmechanismus nicht bekannt ist [4]. Bei einem Anstieg der Al-Serumkonzentration auf über 200 µg/L durch längerfristige Aufnahme können bestimmte Krankheitssymptome auftreten. Al verzögert durch Störung des Calcium- und Phosphathaushaltes die Knochenbildung und es kann zur Auflösung des Knochengewebes kommen. Im Magen-Darm-Trakt verhindert es die Aufnahme von Fluorid, Calcium, Eisen, Phosphat und Cholesterin. Werden Al-Gehalte im Gehirn von mehr als 9 mg/kg gefunden, kann u.a. Dialyseenzephalopathie auftreten, die sich mit Symptomen der Demenz, Sprachstörungen und Krämpfen äußert [3]. Umstritten bleibt die Neurotoxizität und die Aufkonzentration von Al in den aus beta-Amyloid-Protein bestehenden Plaques, die im Hirngewebe von Alzheimerkranken gefunden werden [2]. Ein guter Überblick über die Metabolisierung und Toxizität von Aluminiumspezies im Körper ist in einem Review-Artikel von *Berthon* zu finden [5].

### Medizinische Anwendungen

Aufgrund der nachgewiesenen Toxizität bedürfen medizinische Anwendungen von Aluminiumverbindungen einer kritischen Überprüfung in Bezug auf Wirksamkeit und Nebenwirkungen.

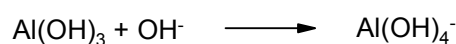
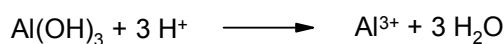
Schon lange wird *Essigsäure Tonerde* (Lösung eines Aluminiumacetatartratkomplexes) mit seiner adstringierenden Wirkung als feuchter Umschlag bei Hautabschürfungen angewendet. Mit Alaunstift (Kaliumaluminiumsulfat) können kleinere Blutungen gestillt werden. Die Wirkung beruht auf der Eiweißfällung (Gerbung) der obersten Zellschichten, wohingegen die darunterliegenden intakt bleiben. Bei zu konzentrierten Lösungen können jedoch Verätzungen auftreten [6].

Einer zu starken Säureproduktion des Magens („Sodbrennen“) wird oft in Selbstmedikation mit rezeptfrei erhältlichem Natriumhydrogencarbonat entgegengewirkt. Wegen unerwünschten Nebenreaktionen verschreiben jedoch Ärzte eher Präparate, die auf Aluminium- bzw. Magnesiumhydroxid-Gelen beruhen [4].

Zuletzt sei noch auf den medizinischen Einsatz von Aluminiumhydroxid als Phosphatfänger hingewiesen. Diese Eigenschaft wird bei nierenkranken Patienten therapeutisch ausgenutzt, um die Dialysefrequenz herabzusetzen. Das durch Magensäure aus dem Hydroxid gebildete Aluminiumchlorid wird in unlösliches Aluminiumphosphat überführt, wobei aus der Nahrung und aus dem Blut Phosphat gebunden wird. Da jedoch eine sorgfältige Kontrolle der Konzentration erfolgen muss, ist das Therapieziel oft durch eine phosphatarme Diät leichter zu erreichen [4].

## 2.2 Aluminium in wässrigen Lösungen

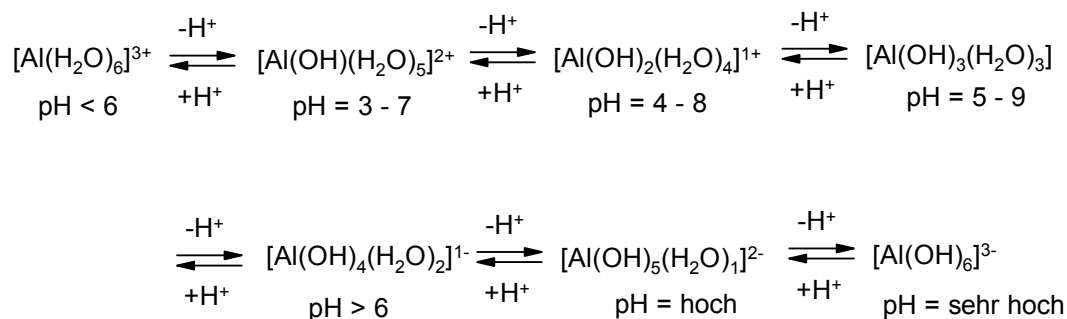
Die vor Korrosion schützende Oxidschicht auf der Aluminiumoberfläche kann in stark saurer oder stark alkalischer Lösung nicht gebildet werden, da das amphotere  $\text{Al}(\text{OH})_3$  zu löslichem  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  bzw.  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  reagiert (Abb. 2.1).



**Abb. 2.1:** Reaktion von Aluminiumhydroxid in sauren und basischen Lösungen.

In wässrigen Lösungen wird als stabiles Al-Ion immer die Oxidationsstufe +III gefunden. Die Art (Al-Spezies), wie diese vorliegt, wird durch verschiedene weitere Faktoren bestimmt: Die Konzentration des Aluminiumions, der pH-Wert, vorhandene Liganden und die Ionenstärke stellen wichtige Parameter dar.

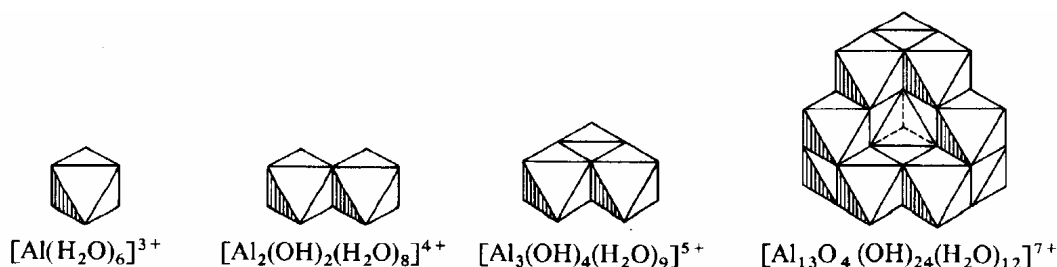
Bei einem niedrigen pH-Wert ist in einer verdünnten  $\text{Al}^{3+}$ -Lösung (ca.  $10^{-5}$  mol/L) die Kationensäure  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  stabil. Durch Zugabe von Alkali lässt sich schrittweise ein Wassermolekül durch ein Hydroxid-Ion substituieren (Abbildung 2.2). Zuletzt bildet sich das stark basisch wirkende Hexahydroxoaluminat-Ion  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ .



**Abb. 2.2:** Wässrige Chemie der Kationensäure  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ; pH-Angaben beziehen sich auf eine  $10^{-5}$ -molare Lösung [1].

Wird die Aluminiumkonzentration auf ca. 0,1 mol/L erhöht und liegt der pH-Wert über 3, finden Kondensationsreaktionen statt, die zu mehrkernigen Al-Komplexen führen. Ausgehend von  $[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  bildet sich zunächst der zweikernige Komplex  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$ , der über den Komplex  $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$  letztlich zwischen einem pH-Wert von 4 bis 8 in den fast ausschließlich vorliegenden Komplex  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  übergeht. Im 13-kernigen Komplex liegt neben der normalen oktaedrischen Koordination des Aluminiums mit Sauerstoffatomen auch eine tetraedrische vor. In Abbildung 2.3 werden die  $\text{AlO}_6$ -Gruppen als Oktaeder, die einzige  $\text{AlO}_4$ -Gruppe

als Tetraeder dargestellt. In der Abbildung symbolisiert jede freie Oktaederecke ein Wassermolekül und jede mehreren Oktaedern gemeinsame Ecke eine OH-Gruppe. Werden Ecken von drei Oktaedern und einem Tetraeder genutzt, so symbolisieren diese ein O-Atom [1].



**Abb. 2.3:** Aluminiumkationen in wässriger Lösung [1].

Liegen in einer Lösung für Aluminiumionen attraktive anorganische Anionen vor, so werden vorhandene Wasser- oder Hydroxygruppen durch diese teilweise substituiert. Das harte Fluoridanion ist zur Ausbildung stabiler Aluminiumkomplexe befähigt und kann, je nach vorhandener Konzentration, alle Spezies von  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{F}]^{2+}$  bis  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  bilden. Zwischen allen Komplexierungsschritten liegen Gleichgewichtsreaktionen mit entsprechenden Gleichgewichtskonstanten vor.

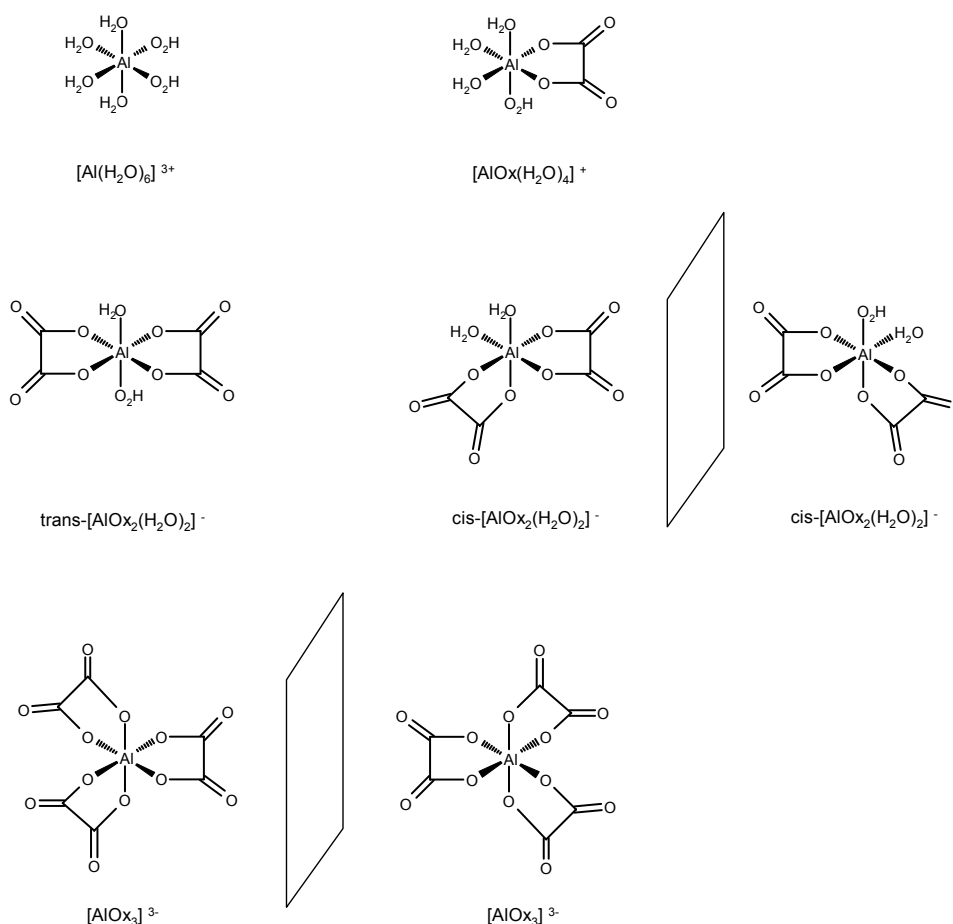
### 2.3 Grundlegendes zu Aluminium-Carbonsäure-Komplexen

Aufbauend auf den Ergebnissen der Dissertation von *M. Busch* [7] und der Diplomarbeit von *O. Happel* [8] werden auch in dieser Arbeit Ligand-Komplexe von Al mit Carbonsäuren untersucht. In den Kapiteln 7 bis 13 wird auf verschiedene Aspekte der Speziesanalyse solcher Komplexe im festen und gelösten Zustand eingegangen. Zunächst soll jedoch eine allgemeine Einführung in diese Koordinationsverbindungen erfolgen. Obwohl die Oxalsäure als Ligand in dieser Arbeit nur nebensächlich ist, soll sie hier dank ihrer überschaubaren Komplexchemie als Einstieg dienen. Daran anschließend wird kurz auf weitere Carbonsäuren eingegangen, wobei die Citronensäure den Abschluss der Betrachtung bilden soll.

#### Speziesmöglichkeiten und Isomerie bei Aluminium-Oxalsäure-Komplexionen

Oxalsäure ist der einfachste Vertreter der Dicarbonsäuren und im Pflanzenreich (Wurzeln, Blätter, Rinde) häufig zu finden. Mit ihr kann das Aluminiumkation stabile 5-Ring-Chelate ausbilden. In Abb. 2.4 sind die möglichen einkernigen Komplexe zu sehen, die in einer

Lösung aus Aluminiumkationen und Oxalatanionen enthalten sein können. Die sieben gezeigten Komplexe zeigen Unterschiede in ihrer Stöchiometrie, Ladung und Isomerie (*cis/trans* und optische Aktivität). Zusätzlich zu den genannten Beispielen existieren bei oktaedrischen Komplexen der Stöchiometrie  $\text{MA}_3\text{B}_3$  noch die *fac*- und *mer*-Isomere. Diese Isomere sind in der Komplexchemie oktaedrischer Komplexe selten und mit dem hier vorgestellten Oxalat-Liganden nicht aufbaubar.



**Abb. 2.4:** Stabile Chelat-5-Ring-Spezies oktaedrischer Aluminium-Oxalat-Komplexe.

Die beiden einfachen *cis/trans*-Isomere des  $\text{AlOx}_2$ -Anions besitzen zwar die gleiche Komplexladung (1–), haben aber ein unterschiedliches Ionenvolumen. Daher sollten sie mittels Ionenchromatographie trennbar sein, da sich bei dieser Methode die Retention des Ions an der stationären Phase aus Ladung und Ionengröße zusammensetzt. Im Vorgriff auf Kapitel 12 soll bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass es im Chrom-Oxalat-System gelungen ist, die beiden Isomere zu trennen. Am Ende dieses Kapitels 2 wird auf Ligandaustauschraten bei oktaedrischen Komplexen eingegangen, wobei auch erläutert wird, weshalb sich das Chromkation in besonderer Weise für ein solches

Experiment eignet. Die beiden optischen *cis*-Isomere der  $\text{AlOx}_2$ -Stöchiometrie besitzen in einer achiralen Umgebung die gleichen physikalisch-chemischen Eigenschaften und koeluieren bei chromatographischen Trennungen. Möglicherweise können sie mittels chiraler stationärer Phasen oder chiraler Zusätze zum Eluenten getrennt werden. Für die in dieser Arbeit verwendeten achiralen Materialien sind diese Enantiomere jedoch nicht trennbar. Auch bei dem  $\text{AlOx}_3$ -Komplexanion treten zwei Enantiomere auf, die mit der verwendeten achiralen Chromatographie nicht trennbar sind.

Neben den vorgestellten Komplexen werden in der Literatur noch andere mögliche Spezies wie z.B.  $[\text{AlHOx}]^{2+}$ ,  $[\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Ox}_4]^{4-}$  und  $[\text{Al}_3(\text{OH})_3\text{Ox}_3]$  postuliert, die im pH-Intervall von 2 bis 6 noch nicht gefunden wurden [9,10,11].

In einer anionenchromatographischen Trennung einer Aluminium-Oxalat-Modelllösung koeluieren das Aluminiumhexaquoion und der kationische  $\text{AlOx}$ -Komplex und bilden den Totzeitpeak. Einzig für die  $\text{AlOx}_2$ - und  $\text{AlOx}_3$ -Ionen darf in der Anionenchromatographie Retention erwartet werden. Da der Ladungsunterschied von (1-) und (3-) einen größeren Einfluss auf die Retention nimmt als die *cis/trans*-Isomerie des  $\text{AlOx}_2$ -Komplexanions, kommt es unter gewöhnlichen Elutionsbedingungen zur Koelution der Isomere. Es werden daher nur zwei Signale von Anionen gefunden. Das einfache Beispiel des Aluminium-Oxalat-Systems ist mit zwei anionischen Spezies im Chromatogramm noch überschaubar, es macht aber auch deutlich, dass aufgrund methodischer Beschränkungen (Achiralität des Trennsystems) womöglich nicht das gesamte Speziesbild einer Modelllösung vollständig untersucht werden kann.

### Bernsteinsäure

Ebenso wie die Oxalsäure findet sich auch die Bernsteinsäure in vielen Pflanzen. Sie zeigt jedoch ein deutlich anderes Komplexierungsverhalten: Die beiden kationischen Komplexe  $[\text{AlHSuc}]^{2+}$  und  $[\text{Al}(\text{HSuc})_2]^+$  sowie der neutrale Komplex  $[\text{Al}(\text{HSuc})_3]$  sind bekannt [12]. In diesen koordiniert Bernsteinsäure jeweils nur mit einer Carbonsäuregruppe am Aluminium. Es konnten noch keine anionischen Aluminium-Succinat-Komplexe gefunden werden [13]. Als Grund für die Instabilität der hierfür notwendigen 7-Ring-Chelate werden in der Literatur sterische Gründe genannt [14].

### Malonsäure

Diese Carbonsäure wird z.B. im Saft der Zuckerrübe gefunden, ist aber sonst im Pflanzenreich wenig verbreitet. Sie liegt mit ihrem ungeraden C-Körper in der homologen Reihe zwischen Oxal- und Bernsteinsäure. Da sie zuerst durch Oxidation von Äpfelsäure (Acidum malicum) erhalten wurde, verdankt sie dieser Herkunft ihren Namen [15]. Malonsäure kann mit Aluminium 6-Ring-Chelate ausbilden. Der Bi-Chelatkomplex  $[\text{Al}(\text{Malonat})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$  kann aus einer wässrigen Lösung kristallin erhalten werden und stellt eine wichtige Spezies in Lösung dar [16]. Ebenso wird, aufgrund spektroskopischer Untersuchungen, die Existenz des Trichelates  $[\text{Al}(\text{Malonat})_3]^{3-}$  angenommen [17].

### Äpfelsäure

Das Molekül enthält ein asymmetrisches C-Atom und kann demnach in zwei Enantiomeren und als Racemform auftreten. Die im Pflanzenreich vorkommende L(-)-Äpfelsäure (nach CAHN-INGOLD-PRELOG die S-Konfiguration) wird in unreifen Äpfeln, Stachelbeeren und anderen Früchten gefunden. Ebenso kann sie aus dem Saft der Vogelbeeren und der Berberitze gewonnen werden. Die enantiomere D(+)-Äpfelsäure lässt sich durch Racematspaltung oder aus L(-)-Äpfelsäure durch *Walden*-Umkehr erhalten. Die Salze der Äpfelsäure heißen Malate [15].

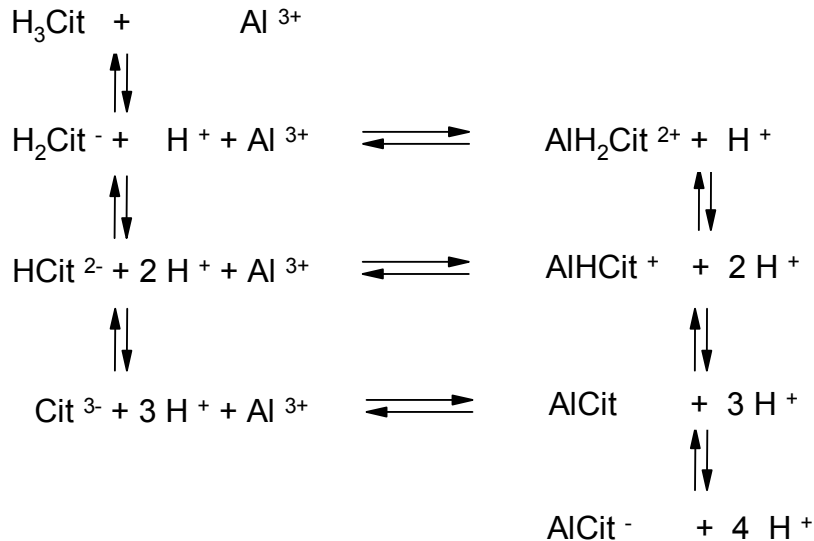
### Citronensäure

Citronensäure ist die vorherrschende Säure in Zitronen, Orangen, Ananas, Preisel-, Johannis- und Erdbeeren sowie in vielen anderen Früchten und kann aus Zitronensaft, der 5 – 7% Säure enthält, gewonnen werden. Ferner kommt sie in der Milch und in kleinen Mengen auch im Blut (0,1 mmol/L) und im Harn vor, weshalb sie auch im Körper für den Transport von Aluminium von Interesse sein kann. Sie spielt außerdem als Zwischenprodukt im Stoffwechsel eine entscheidende Rolle [15]. Da Pflanzen Citronensäure über ihre Wurzeln in den Nahbereich ausscheiden können, besitzt sie auch unter bodenkundlichen Gesichtspunkten Relevanz.

### Mononukleare Aluminium-Citrat-Komplexe

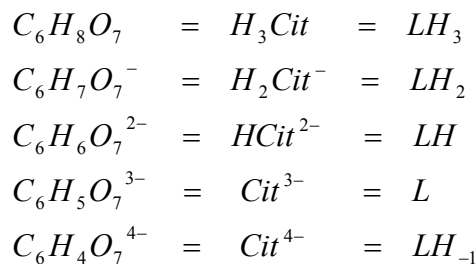
Obwohl das Al(III)-Citrat-System seit langer Zeit mit verschiedenen Techniken untersucht wird, bestehen immer noch Widersprüche in den Equilibrierungs- und Bindungsmodellen [18]. Der Grund für die Komplexität liegt in den vielen möglichen Speziesformen, die sich durch unterschiedliche Koordinationen und Protonierungsgrade ergeben: Von den vier

potentiellen Donorgruppen des Citratmoleküls (zwei terminale Carbonsäuregruppen, eine zentrale Carbonsäuregruppe und eine Hydroxygruppe am zentralen Kohlenstoffatom) können aufgrund sterischer Gründe maximal drei gleichzeitig an einem Aluminiumion koordinieren. Ein einfaches Schema der Reaktion zwischen Al(III) und Citronensäure in einer 1:1 Stöchiometrie zeigt Abbildung 2.5:



**Abb. 2.5:** Reaktion von Aluminiumionen mit Citronensäure nach [19].

Die verschiedenen Deprotonierungsgrade der Säure und die Gesamtladung der entstehenden Komplexe werden durch den pH-Wert der Lösung bestimmt. Für die weiteren Speziesbetrachtungen wird zur übersichtlichen Darstellung eine in der Literatur verbreitete Kurzschreibweise übernommen (Abbildung 2.6).

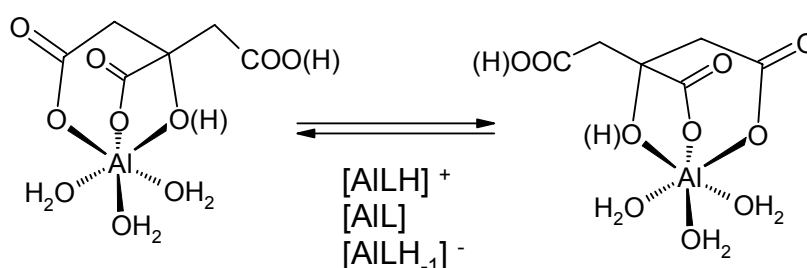


**Abb. 2.6:** Verkürzte Schreibweise für Citrat-Komplexe (z.B. Lit. [30]).

Frühere potentiometrische Messungen von *Motekaitis* und *Martell* [20] haben zu einem einfachen Modell geführt, das nur die mononuklearen 1:1 Spezies  $[\text{AlLH}]^+$ ,  $[\text{AlL}]$  und  $[\text{AlLH}_2]^-$  in äquimolaren Mischungen oder bei einem Citratüberschuss berücksichtigt. Jedoch beschreibt dieses Modell – aufgrund der vier funktionellen Gruppen des Citrats –

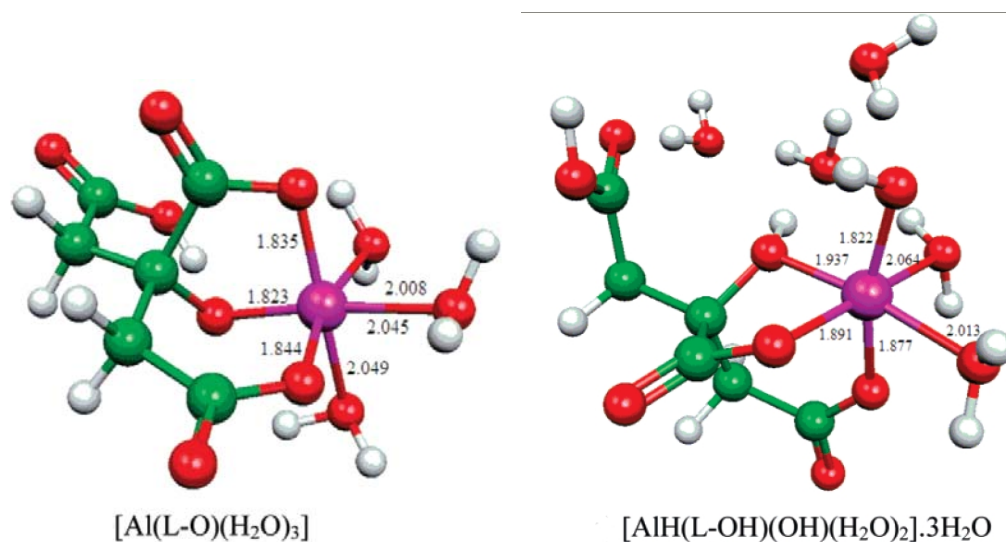


nicht alle Möglichkeiten. Die postulierte Koordination der Spezies  $[\text{AlLH}]^+$  ist ein dreizähniger Chelatkomplex unter Nutzung einer terminalen Säuregruppe sowie der Säure- und Hydroxygruppe am zentralen Kohlenstoffatom unter Ausbildung von 5- und 6-Ring-Chelaten (Abbildung 2.7) [21]. Es handelt sich dabei um zwei im Gleichgewicht stehende Komplexe, bei denen sich die terminalen Carbonsäuregruppen zwischen gebundener und ungebundener Form abwechseln. Bei den anderen Speziesformen  $[\text{AlL}]$  und  $[\text{AlLH}_{-1}]^-$  konnte durch NMR-Untersuchungen nachgewiesen werden [18], dass in diesen Komplexen neben der Hydroxygruppe die beiden terminalen Carbonsäuregruppen an der Chelatisierung beteiligt sind.



**Abb. 2.7:** Fluktuierendes Al-Citrat-System nach Lit. [27].

Eine aktuelle Arbeit, die sich mit der Problematik der möglichen Konformationen und Protonierungsgraden befasst, wurde von *A. L. O. de Noronha* et al. publiziert [22]. Mittels Berechnungen werden thermodynamische Eigenschaften des mononuclearen AlCit-Komplexes in verschiedenen Konformationen vorgestellt. Die errechneten freien Reaktionsenthalpieen der Spezies  $[\text{AlL}]$ ,  $[\text{AlLH}]^+$  und  $[\text{Al(OH)L}]^-$  liegen in guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten. Aus den Berechnungen geht hervor, dass das Aluminiumkation des AlCit-Komplexes über zwei Carbonsäuregruppen und die Hydroxygruppe koordiniert ist. Entgegen experimenteller Befunde schließen die Autoren aus ihren Rechnungen, dass die freie Carbonsäuregruppe des Citratliganden in protonierter Form vorliegt. In Abb. 2.8 links ist die normalerweise propagierte Struktur, rechts ist die von den Autoren optimierte Struktur des AlCit-Komplexes zu sehen.



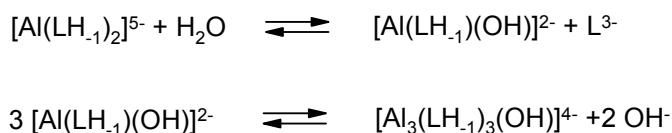
**Abb. 2.8:** Links: Allgemein angenommene Konstitution des mononuclearen AlCit-Komplexes, aufgebaut aus 5- und 6-Ringen unter Einbeziehung der Hydroxygruppe des Citratliganden. Rechts: Postulierte optimierte Struktur des AlCit-Komplexes der Autoren aus [22].

Neben den besprochenen 1:1-Komplexvarianten wird bei hohen Ligandkonzentrationen eine Dominanz von Biskomplexen gefunden. Diskutiert werden die Spezies  $[\text{AlL}_2\text{H}]^{2-}$  und  $[\text{AlL}_2]^{3-}$  in leicht saurer Lösung, die Spezies  $[\text{Al}(\text{LH}_1)\text{L}]^{4-}$  und  $[\text{Al}(\text{LH}_1)_2]^{5-}$  in neutraler bis leicht alkalischer Lösung. Von den zuletzt genannten Spezies konnten Kristalle erhalten und die ersten Röntgenbeugung an mononuclearen Al(III)-Citratkomplexen durchgeführt werden [18,23,24].

### Polynukleare Aluminium-Citrat-Komplexe

In zeitabhängigen potentiometrischen Versuchen konnte *Öhmann* zeigen, dass sich in einer äquimolaren Mischung aus einer mononuclearen Al-Citrat-Spezies die trinuklearen Spezies  $[\text{Al}_3\text{L}_3\text{H}_4]^{4-}$  und  $[\text{Al}_3\text{L}_3\text{H}_7]^{7-}$  bilden [25]. Aus neutraler Lösung konnte die Spezies  $[\text{NH}_4]_4[\text{Al}_3(\text{LH}_1)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$  kristallin erhalten und über  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -NMR sowie Röntgenmethoden charakterisiert werden [26]. Das Komplexanion besteht aus einem  $\text{Al}_3\text{O}_4$ -Käfig, wobei jedes Citrat an zwei oder drei Al-Atome koordiniert. Neben der unsymmetrischen Ligandanordnung dieses Komplexes weist der andere trinukleare Komplex  $[\text{Al}_3(\text{LH}_1)_3(\text{OH})_4]^{7-}$  mehr Symmetrie auf. Er wurde aus Lösungen mit einem  $\text{pH} > 8$  erhalten [25]. Da es sich bei der trinuklearen Spezies um eine thermodynamisch stabile Form handelt, spielt sie – wenn sich das System im Gleichgewicht befindet – eine wichtige Rolle. In NMR-Experimenten wurde der zeitliche Abbau der Biskomplexe  $[\text{AlL}_2\text{H}_1]^{4-}$  und  $[\text{AlL}_2\text{H}_2]^{5-}$  und die damit verbundene Entstehung der trinuklearen Spezies untersucht [27]. Die nach 10 min, 3 h und 3 d aufgenommenen Spektren zeigen im  $^1\text{H}$ -

NMR einen sofortigen Anstieg der AB-Signale von freiem Citrat und eine kontinuierliche Abnahme der Signalintensitäten bei den eingesetzten Biskomplexen. Das Vorhandensein von komplizierten und sich überlagerten Signalen nach 3 d deutet auf die Existenz der trinuklearen Spezies hin. Der folgende Bildungsmechanismus wird angenommen (Abbildung 2.9):



**Abb. 2.9:** Vorgeschlagener Bildungsweg der trinuklearen Spezies [27].

Eine intermediär gebildete Spezies wurde durch NMR-Untersuchungen nachgewiesen: Während der Äquilibration erreichen zusätzlich auftretende Signale in tieferem Feld ein Maximum und können am Ende im thermodynamischen Gleichgewichtszustand nicht mehr aufgefunden werden. Während in Modellsystemen die trinukleare Spezies in einem pH-Bereich von 3 bis 8 dominiert, muss in biologischen Systemen beachtet werden, dass meist ein ‚offenes System‘ vorliegt und durch aktive Metabolisierungsvorgänge nur selten ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand erreicht wird. Berechnungen zum Al(III)-Gehalt in Blutserum gehen auf diesen Sachverhalt näher ein [18].

In einer Arbeit von *Salifoglou et al.* wird über die Synthese und Charakterisierung eines neuen dinuklearen Aluminium-Citrat-Komplexes berichtet [28]. Aus den erhaltenen Kristallen wurde mit Röntgenmethoden die Summenformel  $[\text{NH}_4]_4[\text{Al}_2(\text{LH}_{-1})\text{L}_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ermittelt. Da der Komplex aus sauren Lösungen (pH 3,5) kristallisiert, besitzt er Relevanz in physiologischen Aluminium-Citrat-Systemen mit niedrigen pH-Werten. Aus Mutterlaugen mit noch niedrigerem pH-Wert ( $\approx 1$ ) sind es *S. A. Malone et al.* [29] gelungen, den trinuklearen Komplex  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_2(\text{NO}_3) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zu kristallisieren und röntgenographisch zu charakterisieren. Dieser Komplex besitzt im Vergleich zum beschriebenen trinuklearen Komplex nur zwei statt drei Citratliganden und ist in wässriger Lösung thermodynamisch stabil.

Abschließend sei auf eine Arbeit von *Kiss et al.* [18] hingewiesen, die sich ausführlich mit den sich zeitlich verändernden Komplexgleichgewichten des Al-Citrat-Systems beschäftigt. Darin ist auch ein Reaktionsschema enthalten, das zwei generelle Bildungswege von Al-Spezies vorschlägt (Abbildung 2.10). Über den oberen Pfad bildet

sich langsam aus monomeren Komplexen die stabile trinukleare Spezies. Durch einen Überschuss an Citratligand wird der untere Reaktionsweg zum Biskomplex begünstigt.

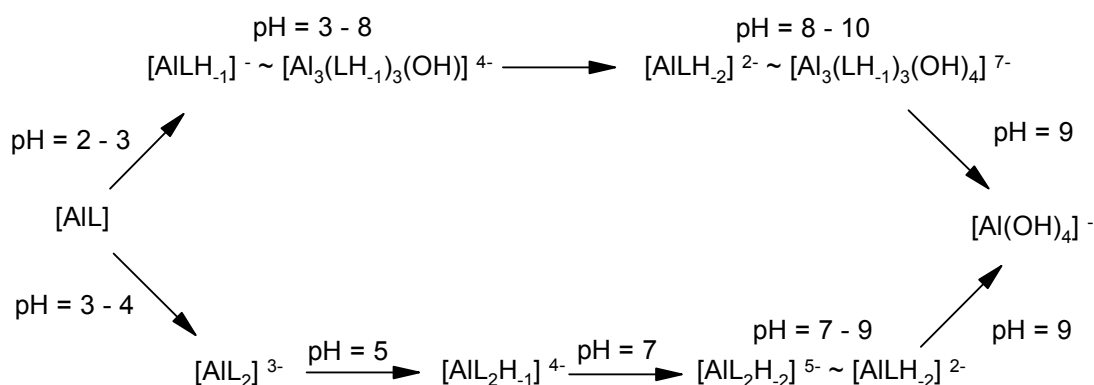


Abb. 2.10: Bildungswege von Al-Spezies nach [18].

### Synthesewege zu definierten Aluminium-Citrat-Spezies

Oft ist das Fehlen von Standardmaterialien (definierte Verbindungen) ein großes Problem der Speziesanalytik komplizierter Verbindungen. Treten zudem noch Speziesgleichgewichte auf, hängen die Verbindungen in einem dynamischen System voneinander ab und können ohne Komplexumbaureaktionen kaum getrennt werden. Trennungen über Ionenchromatographie sind zwar möglich, führen jedoch nur kurzzeitig zum Erfolg: Die getrennte Spezies zerfällt teilweise und stellt ein neues Gleichgewicht ein. Ein wesentlicher Aspekt in diesem Zusammenhang ist das kinetische Verhalten der untersuchten Komplexverbindungen. Eine Möglichkeit, definierte und stabile Spezies zu erhalten, erfolgt über die Kristallisation aus konzentrierten Lösungen. Der Aluminium- und Citratgehalt liegt um viele Größenordnungen höher als in biologischen Systemen. Für chromatographische Untersuchungen der Stammlösung oder der entstandenen Kristalle muss daher etwas Probe in Wasser gelöst (z.B. 10 mg Kristalle in 10 ml Wasser) und umgehend untersucht werden.

Die in der Literatur gefundenen Synthesen für Al-Citrat-Spezies gehen alle von Aluminiumnitrat und Citronensäure aus. Zur Darstellung des trinuklearen Komplexes  $[\text{NH}_4]_4[\text{Al}_3(\text{LH}_{-1})_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$  wird von *Barron et al.* in [26] ein Weg beschrieben, der schematisch in Abbildung 2.11 wiedergegeben wird.

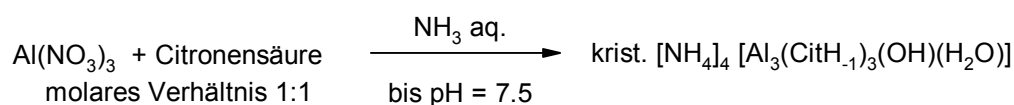


Abb. 2.11: Synthese der trinuklearen Aluminum-Citrat-Spezies.

Die Komplexe  $[\text{AlL}_2\text{H}_{-1}]^{4-}$ ,  $[\text{AlL}_2\text{H}_{-2}]^{5-}$  und  $[\text{Al}_2(\text{LH}_{-1})\text{L}_2]^{4-}$  entstehen aus der gleichen Ausgangslösung durch Einstellen unterschiedlicher pH-Werte [30, 28]. In einem ersten Reaktionsschritt werden Aluminiumnitrat und Citronensäure zur Reaktion gebracht. Durch ein vollständiges Abziehen des Wassers wird gleichzeitig auch die flüchtige Säure  $\text{HNO}_3$  entfernt. Danach wird das Zwischenprodukt in wenig Wasser gelöst und mit Ammoniaklösung auf den gewünschten pH-Wert gebracht (Abbildung 2.12). Durch Variation des pH-Wertes von  $\approx 4,5$  zu  $\approx 8$  oder von  $\approx 8$  zu  $\approx 4,5$  ist es außerdem möglich, die beiden kristallisierten Komplexanionen  $[\text{AlL}_2\text{H}_{-1}]^{4-}$  und  $[\text{AlL}_2\text{H}_{-2}]^{5-}$  ineinander zu konvertieren.

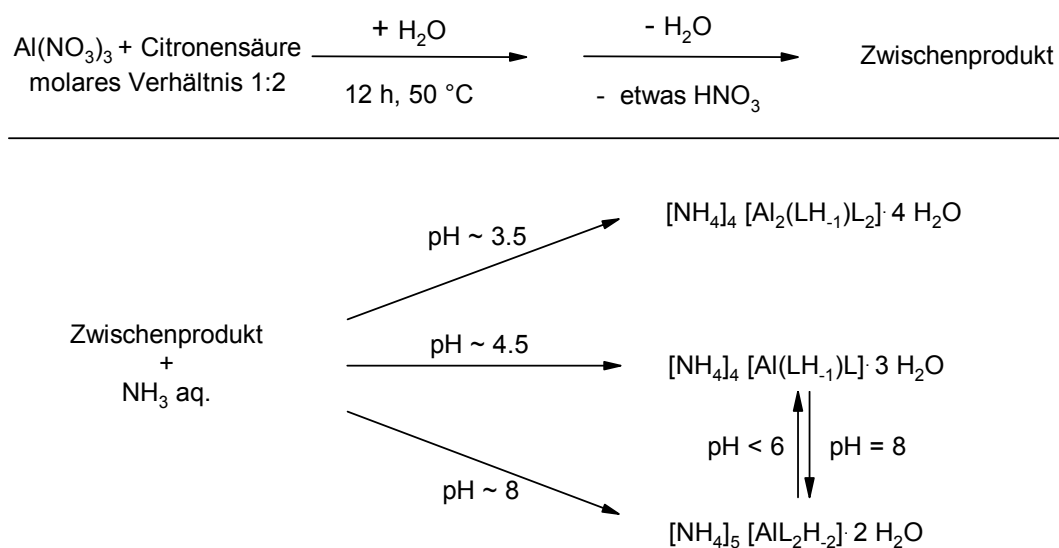


Abb. 2.12: Synthese von drei Al-Citrat-Spezies.

## 2.4 Einflussgrößen auf die Stabilität von Metall-Ligand-Komplexen

Im vorangegangenen Abschnitt wurden verschiedene Beispiele von Al-Oxalat und Al-Citrat-Spezies vorgestellt, wobei die erwähnten Spezies teilweise postuliert, teilweise kristallographisch beschrieben sind. Dabei muss beachtet werden, dass selbst die Kristallisation einer Spezies noch nichts über ihre thermodynamische Stabilität in Lösung aussagt; in Kapitel 8 und 9 wird mit dem  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anion eine Verbindung vorgestellt, die zwar kristallin herstellbar ist, jedoch in Lösung thermodynamisch instabil ist und einem temperaturabhängigen Zerfall unterliegt. Neben thermodynamischen Aspekten sind auch die kinetischen Eigenschaften der Komplexe gerade in Bezug auf eine chromatographische Trennung bedeutsam. Aus diesem Grund erscheint es ratsam, an dieser Stelle wichtige Begriffe von Komplexreaktionen zu definieren. Auf der einen Seite sind die thermodynamischen Begriffe *stabil* und *instabil* zu nennen. Wird die Speziesverteilung

einer sich im Gleichgewichtszustand befindlichen Modelllösung untersucht, so darf mit diesen Begriffen die Ausbildung der verschiedenen Komplexgehalte beschrieben werden. In solchen Modellen ist die Spezies normalerweise dominant, welche die größte thermodynamische Stabilität aufweist. Auf der anderen Seite sind die kinetischen Begriffe *labil* und *inert* zu nennen, die zeitliche Veränderungen einer Spezies (Komplexaufbau oder Komplexumbau) beschreiben. Die Bezeichnungen *labil* und *inert* sind relativ zu sehen und liegen für verschiedene Reaktionen unter Umständen in einer gänzlich anderen Zeitskala. Eine von H. Taube vorgeschlagene Definition nennt Komplexe *labil*, wenn sie bei 25 °C innerhalb einer Minute vollständig reagieren. *Inert* gelten Komplexe, wenn sie längere Zeit benötigen. [31]

Zunächst soll der Einfluss des Metallkations auf die Austauschrate beschrieben werden, da die Kinetik in hohem Maße von diesem abhängt. Um zu einer Vergleichbarkeit der Austauschraten zu gelangen, werden die Geschwindigkeitskonstanten für den Austausch eines Wassermoleküls gegen ein anderes in Aquo-Komplexen bestimmt. Die Metallkationen lassen sich in vier Gruppen einteilen, die an dieser Stelle beschrieben werden sollen. In **Gruppe I** erfolgt der Austausch außerordentlich schnell ( $k \approx 10^8$  1/s). Es handelt sich dabei vornehmlich um Alkali- und Erdalkalimetallkationen. In **Gruppe II** erfolgt der Austausch rasch ( $k = 10^5$  bis  $10^8$  1/s). In **Gruppe III** verläuft der Wasseraustausch relativ langsam ( $k = 1$  bis  $10^4$  1/s). In diese Gruppe fallen die auch in dieser Arbeit untersuchten Ionen Al(III), Ga(III) und Fe(III). Als letztes ist **Gruppe IV** zu nennen, in der das koordinierte Wasser sehr langsam ausgetauscht wird ( $k = 10^{-1}$  bis  $10^{-9}$  1/s). Zu dieser Gruppe gehört auch Cr(III), das äußerst inerte Komplexe ausbildet.

Neben der Art des Metallkations hat auch der *Chelateffekt* einen großen Einfluss auf die thermodynamische Stabilität der Komplexe. Mit Hilfe des Entropieeffekts lässt sich die erhöhte Stabilität von mehrzähligen Liganden einfach erklären. Eine Substitution zweier Wassermoleküle gegen ein Oxalation erhöht die Entropie des Systems. Neben dieser Erklärung müssen aber auch noch andere sekundäre Effekte in Betracht gezogen werden (z.B. Resonanzstabilisierung von  $\pi$ -Elektronen nach Komplexierung bei Acetylacetonat mit M(III)-Ionen). Bei den Carbonsäurekomplexen spielen sterische Effekte sicherlich eine wichtige Rolle bei der Komplexbildung (Konstitution).

### 3 Elementspeziesanalytik des Aluminiums

Die Methodenentwicklung in der Analytik verfolgt im Wesentlichen die Erreichung folgender grundlegender Ziele: Durch neue Techniken sollen genauere qualitative und quantitative Aussagen über eine analytische Fragestellung ermöglicht werden. Neben dem Trend zu immer niedrigeren Nachweisgrenzen interessiert aber in zunehmendem Maße auch die chemische Vorkommensform der untersuchten Elemente [32]. Methoden der Elementspeziesanalytik befassen sich mit der Analyse verschiedener Vorkommensformen und sollen daher in diesem Kapitel in Bezug auf die Speziesanalytik des Aluminiums besprochen werden.

#### 3.1 Grundlagen

Aufgrund der vielfältigen Fragestellungen und der dafür angewendeten Analysenmethoden kann eine Begriffsdefinition von Elementspeziesanalytik nur sehr allgemein ausfallen. Eine von Ure et al. [33] allgemein anerkannte Definition lautet:

*Unter Elementspezies sind sämtliche physikalische und chemische Zustands- und Bindungsformen eines Elements, die in Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen auftreten können, zu verstehen.*

Für eine grobe Einordnung vorkommender Elementspezies seien nun einige Beispiele genannt, wohl wissend, dass eine Einteilung in Speziesgruppen aufgrund von Überschneidungen kaum möglich ist.

- Oxidationsstufen-Spezies

In verschiedenen Oxidationsstufen vorliegende Elemente stellen eine bekannte Form von Elementspezies dar. Da viele Eigenschaften stark von der Oxidationszahl abhängen, ist deren genaue Kenntnis wünschenswert. Beispielsweise besitzen die verschiedenen Anionen des Schwefels unterschiedliche toxikologische Relevanz: Während Sulfat (+VI) als unbedenklich einzustufen ist, muss Sulfit (+IV) aufgrund seines unterschiedlichen RedOx-Verhaltens schon als mindergiftig eingestuft werden. Mit Sulfid (–II) liegt letztlich eine Verbindung (z.B. im  $\text{H}_2\text{S}$ ) vor, die schon in geringen Konzentrationen toxische Wirkung zeigt.

- Niedermolekulare Spezies

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die Bioverfügbarkeit einer Spezies. Obwohl beispielsweise Bariumchlorid und Bariumsulfat die gleichen Oxidationszahlen (+II)

besitzen, ist ihre Toxizität um Größenordnungen verschieden. Das leicht lösliche Bariumchlorid ist sehr giftig, das schwer lösliche Bariumsulfat dagegen findet sogar medizinisch als Kontrastmittel bei Röntgenuntersuchungen Anwendung. Neben dem Löslichkeitsprodukt können auch geänderte hydrophile Eigenschaften zu einer Veränderung der Bioverfügbarkeit führen: Alkylverbindungen der Elemente Arsen, Blei, Quecksilber und Zinn besitzen eine andere Toxizität als an anorganische Liganden gebundene Metallionen. Komplexe können ebenfalls zu dieser Gruppe gerechnet werden, wenn sie mit niedermolekularen Liganden aufgebaut sind (z.B. Aluminiumfluoridkomplexe oder Aluminiumkomplexe mit kleinen organischen Säuren).

- Höhermolekulare Spezies (metallorganische Verbindungen)

Sehr komplizierte Elementspezies können in biologischen Systemen gefunden werden. Sie besitzen dort oft spezielle Aufgaben, die sie mit außerordentlicher Selektivität und Effizienz lösen. Beispielsweise spielt Eisen im Zentrum eines Porphyrinmoleküls eine essentielle Rolle beim Sauerstofftransport im Blut. Im Pflanzenreich hingegen ist es das Magnesium, welches für die Photosynthese von Bedeutung ist. Auch viele Enzyme enthalten Metallatome (z.B. Nickel in Urease) und stellen äußerst komplexe Elementspezies dar.

- Organische Verbindungen / metallorganische Verbindungen

Der große Verbindungsreichtum der organischen Chemie führt zu einer Analytik, die auf die Elementspeziesbestimmung der stabilen Element-Kohlenstoff-Bindung ausgerichtet ist.

### 3.2 Methoden der Aluminium-Speziesanalytik

Von der analytischen Fragestellung über die Probennahme und Messung bis zur Auswertung der Daten muss gerade in der Elementspeziesanalytik eine sorgfältige Prüfung der einzelnen Verfahrensschritte erfolgen. Während beispielsweise bei einer Gesamtbestimmung des Aluminiumgehaltes einer Bodenprobe keine Verluste durch längere Lagerung befürchtet werden müssen und verschiedene aggressive Aufschlussverfahren angewendet werden können, bereitet die Speziesbestimmung von Aluminiumkomplexen deutlich mehr Probleme. Hier werden verschiedene physikalisch-chemische Parameter relevant, die Einfluss auf Komplexstabilitäten oder chemische Gleichgewichte nehmen können.



Werden bei der Probennahme Parameter wie Temperatur, pH-Wert, Konzentration und umgebende Matrix verändert, kann schon hier der Grund für ein später unrichtiges Analysenergebnis liegen. Können die Proben nicht unmittelbar untersucht werden, sollten sie unter Ausschluss von Licht, Luft und Mikroorganismen gelagert werden. Vor allem in biologischen Proben können zeitliche Abbaureaktionen Probleme bereiten. Aus diesem Grund wird oft die Methode des Schockgefrierens in flüssigem Stickstoff bei  $-169\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt.

Durch Anwenden von direkten Analysenmethoden können Proben oft in ihrer Matrix untersucht werden, wodurch Eingriffe in chemische Komplexgleichgewichte vermieden werden. Zu diesen direkten Methoden gehören Kernresonanzspektroskopie (NMR), Fouriertransform-Infrarotspektroskopie (FT-IR) und Röntgenmethoden. Letztere ermöglichen zwar einen detaillierten Einblick in den Molekulaufbau (Atomlagen, Bindungslängen und Bindungswinkel), sind jedoch auf kristalline Proben angewiesen. Leider besitzen diese Methoden für Realprobenuntersuchungen im Spuren- bis Ultraspurenbereich oft nicht die notwendigen niedrigen Nachweisgrenzen, was ihren Einsatz einschränkt.

Neben den direkten Methoden werden auch Kopplungstechniken eingesetzt, die eine Kombination aus einer Trenntechnik und einer Detektionstechnik sind. Zur Lösung der Trennprobleme werden z.B. Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC), Gaschromatographie (GC) und Ionenchromatographie (IC) als chromatographische Methoden, Kapillarelektrophorese (HPCE) und Polarographie als elektrochemische Methoden eingesetzt. Als Detektoren können verschiedene spektrometrische Verfahren (UV-VIS, MS, ICP-AES, ICP-MS, AAS) Verwendung finden.

Neben diesem experimentellen Ansatz können auch theoretische Ansätze zur Problemlösung beitragen. Unter Verwendung von verschiedenen Parametern (thermodynamische Gleichgewichtskonstanten, Aktivitätskoeffizienten, Temperatur, ...) können mit iterativen Computerprogrammen Speziesverteilungen simuliert werden. Jedoch besitzen biologische Proben oft eine komplexe Matrix, von der nicht jeder Parameter bekannt ist, was zu teilweise unrichtigen Vorhersagen im Vergleich mit den realen Messdaten führt.

In einem Übersichtsartikel von Zou et al. [34] wird speziell auf die Entwicklung von Kopplungstechniken zur Aluminiumspeziesanalyse eingegangen. Neben den schon genannten Techniken werden Fast Protein Liquid Chromatography (FPLC),  $^{27}\text{Al}$ -NMR und

Fliessinjektionsanalyse (FIA) besprochen. Ein aktueller Übersichtsartikel von *J. Ščančar* und *R. Milačič* fasst die Möglichkeiten verschiedener analytischer Methoden zur Aluminiumspezierung in Umweltproben zusammen [35]. Zunächst werden direkte Methoden (NMR, Fluoreszenz und IR-Techniken) aufgeführt. Daran anschließend erfolgt die Einteilung der Al-Speziesanalytik über den Grad der Reaktivität der Spezies bzw. Selektivität der Methode. Beginnend mit verschiedenen Extraktionsverfahren, die zu einer Fraktionierung der Aluminiumspezies führt, folgen daran anschließend Verfahren zur Erfassung von reaktiven Aluminiumverbindungen. Begründetes Interesse besteht deswegen an der Gehaltsbestimmung dieses reaktiven Aluminiums, da es für die toxischen Eigenschaften (z.B. bei Pflanzen) verantwortlich gemacht wird. Die Speziesanalytik der labilen Aluminiumverbindungen erfolgt oft über die unterschiedlichen Reaktionskinetiken der Spezies. Als brauchbare Methode ist in diesem Zusammenhang die Fließinjektionsanalyse zu nennen, die über ihren flexiblen Aufbau leicht an verschiedene kinetische Fragestellungen angepasst werden kann. Daneben werden auch Methoden des Ionenaustauschs und elektrochemische Methoden (Potentiometrie, Voltammetrie und Polarographie) zur Spezierung des reaktiven Aluminiums vorgeschlagen. Den bislang erwähnten eher unspezifischen Techniken folgen verschiedene analytische Techniken zur gezielten Speziesbestimmung. Es ist hierbei vor allem die Chromatographie (Größenausschluss- und Ionenaustauschchromatographie) zu nennen, die an verschiedene spektrometrische Detektionsverfahren gekoppelt wird. Als letzten Punkt führen die Autoren verschiedene computergestützte Methoden auf, mit denen diverse kinetische und thermodynamische Aussagen auf theoretischem Wege ermöglicht werden.

In einem anderen Review-Artikel von *Kiss et al.* [27] werden Fragen der Struktur und der Spezierung von Aluminiumkomplexen mit kleinen Biomolekülen besprochen. In dieser Veröffentlichung werden die Liganden in verschiedene Kategorien eingeordnet, die im Folgenden kurz aufgelistet werden sollen:

- Komplexe mit anorganischen Ionen und Molekülen:  
Als Beispiele seien die Liganden  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$  und  $\text{PO}_4^{3-}$  genannt.
- Komplexe mit Aminosäuren, phosphorylierten Aminosäuren und Oligopeptiden:  
Bei Aminosäuren steht neben der Carbonsäuregruppe auch die Aminogruppe als Aluminiumbindungspartner zur Verfügung. Aminosäurederivate mit Phosphatgruppen können noch zusätzliche Bindungen zum Aluminiumion eingehen.

- Komplexe mit Nucleotiden (DNA, RNA) oder anderen organischen Biomolekülen:  
Nucleotide besitzen drei verschiedene Metallbindungsstellen: Phosphatgruppen als Mono-, Di- oder Triphosphate, die Alkoholgruppen in der Zuckereinheit, sowie Carboxylgruppen oder Ring-N-Atome der Nucleinbasen.
- Komplexe mit Phosphonaten:  
Von Phosphonaten mit ihrer C-P-Bindung haben viele Derivate mit Hydroxy- oder Aminogruppen Einfluss auf biologische Systeme.
- Komplexe mit Hydroxamsäuren ( $\text{R-C(=O)-NH-OH}$ ):  
Zur Mobilisierung von Eisen im Stoffwechsel werden Siderophore (griechisch: Eisenträger) gefunden, die eine geringe molekulare Masse besitzen. Die meisten besitzen eine Hydroxamsäure- oder Catecholgruppe und bilden nicht nur mit  $\text{Fe(III)}$ , sondern auch mit dem harten  $\text{Al(III)}$ -Ion stabile Komplexe.
- Komplexe mit aromatischen Hydroxy- und Carbonsäuregruppen:  
Diese Liganden haben als Siderophore auf Catecholbasis in Mikroorganismen und Pflanzen (z.B. Tee) eine Bedeutung. Liganden auf Brenzcatechin-Basis besitzen in alkalischer Lösung eine so hohe Komplexstabilität, dass die Bildung von  $[\text{Al(OH)}_4]^-$  bei  $\text{pH} \approx 12$  verhindert wird.
- Komplexe mit aliphatischen Carbonsäuren:  
Kleinen organischen Säuren als Al-Liganden gilt aufgrund ihrer Löslichkeit in biologischen Systemen ein besonderes Interesse. Bereits in Kapitel 2 wurden einige Beispiele von Aluminium-Carbonsäure-Komplexen gezeigt.

### 3.3 Aktuelle Trends in der Aluminium-Speziesanalytik

Neben der gegebenen Übersicht über die Aluminium-Speziesanalytik, die sich auf Review-Artikel gründet, sollen nun aktuelle Arbeiten aus dem Themenbereich vorgestellt werden. Zur Strukturierung der Artikelreihenfolge ist zu sagen, dass eine Einteilung der Publikationen sowohl über die Methode, als auch über das verfolgte Ziel (Lösung des analytischen Problems) erfolgen kann. Eine strenge Unterscheidung nach dieser Einteilung ist jedoch nicht immer möglich, da die analytischen Methoden und das verfolgte Speziierungsziel voneinander abhängen. Aus diesem Grund darf die Zuordnung zu den folgenden Unterpunkten nicht zu eng gesehen werden.

### Extraktionsverfahren, Fraktionierung und kinetische Speziesdiskriminierung

Zur Risikobewertung der Toxizität des Aluminiums in umweltrelevanten Proben sind Extraktionsverfahren nützlich, da davon ausgegangen werden darf, dass die Toxizität des Aluminiums direkt mit der Reaktivität und Mobilität der vorhandenen Spezies korreliert. Bei den in Artikeln erwähnten Proben handelt es sich hauptsächlich um Bodenproben, Sicker- und Seewässern. In einer Arbeit von *P. Matúš* et al. [36] wird ein mehrstufiges Extraktionsverfahren mit anschließender AAS-Detektion zur Quantifizierung verschieden reaktiver Aluminiumspezies verwendet. Zur Extraktion von mobilem Aluminium in Gesteins-, Boden- und Sedimentproben werden Wasser, KCl-, NH<sub>4</sub>Cl- und BaCl<sub>2</sub>-Lösungen als Extraktionslösungen vorgeschlagen. Zusätzlich dazu wurde die dreistufige sequenzielle BCR-Methode (nach Community Bureau of Reference) optimiert und zur Extraktion unterschiedlich reaktiver Aluminiumspezies angewendet. In einer weiteren Publikation von *P. Matúš* et al. [37] werden eingehende Untersuchungen zu Extraktionsraten verschiedener Aluminiumspezies in Bezug auf verschiedene Extraktionslösungen vorgestellt. Neben einer BCR-Extraktion wurde auch mittels einer Festphasenextraktion an einem Ionenaustauscher *Iontosorb Salicyl* (kovalent an Cellulose gebundene Salicyl-Gruppen) eine Fraktionierung der Spezies erreicht. Die Ergebnisse werden auch in Bezug zur Pflanzentoxizität (Gras-Wachstum) gesetzt, wobei über einen *Aluminium-Toxizitäts-Index* die Risikobewertung durch die Autoren erfolgt. In zwei weiteren Artikeln gehen *P. Matúš* und *J. Kubová* speziell auf die Komplexierungseigenschaften von Al-Spezies an auf Cellulose gebundenem 8-Hydroxychinolin und gebundener Salicylsäure ein. Aus den Ergebnissen werden neue Schlüsse zur Wahl geeigneter Extraktionslösungen vorgestellt [38,39].

Von *G. Alberti* et al. [40] wird über eine Methode der Al-Speziesanalytik an komplexierenden Harzen (Chelex 100) berichtet, die sich bei Salz- und bei Süßwasserproben einsetzen lässt. Bei der verwendeten Titrationsmethode werden unterschiedlich große Mengen der metallhaltigen Lösung zum Harz gegeben. Aus dem sich ergebenden Konzentrationsverlauf und seiner zeitlichen Veränderung lassen sich thermodynamische und kinetische Aussagen zur Stabilität vorhandener Aluminiumspezies treffen.

Zur Untersuchung von Waldbodenproben werden von *B. Walna* et al. [41] sowohl Einzelextraktionsverfahren, als auch Extraktionssequenzen angewendet. Neben dem Vorstellen der genauen Extraktionsschemata kommen die Autoren zu dem Schluss, dass sich 8% (Einzelextraktion) bzw. 12% (sequenzielle Extraktion) labiles Aluminium in deren

untersuchten Waldböden befinden. Von den Autoren wird die Einzelextraktionsmethode aufgrund ihrer höheren Zuverlässigkeit propagiert. Etwas näher geht eine Arbeit von *O. Drabek* et al. auf mögliche Spezies in Waldböden ein, bei der nach dem Extraktionsschritt eine chromatographische Trennung (HPLC/IC) erfolgt [42]. Dabei werden getrocknete Bodenproben beispielsweise mit KCl-Lösung extrahiert und nach einer Filtration chromatographisch getrennt und detektiert.

Eine Speziierung von Aluminium-, Eisen- und Nickelverbindungen in Süßwasser unter kinetischen Gesichtspunkten wird von *N. M. Hassan* et al. [43] vorgestellt. Nach einer erfolgten Ultrafiltration der Wasserproben wird an einem Austauschharz (Chelex 100) das kinetische Ligandaustauschexperiment durchgeführt. Als Detektionsmethode wird die GF-AAS verwendet. Aus dem Abfall der Aluminiumkonzentration in der Probenlösung lassen sich Rückschlüsse auf das kinetische Verhalten der Spezies in der Lösung ziehen. Ergänzend dazu seien Untersuchungen von *Grothe* et al. [44] erwähnt, die zur Untersuchung an Waldbödensickerwässern HPLC-ICP-MS-Kopplungen und SEC-UV-Methoden zur Trennung verschiedener Al-Spezies nutzen.

Einen etwas anderen methodischen Ansatz verfolgten Verfahren, die über ein Fließsystem mit Onlinedetektion aufgebaut sind. Die Fließinjektionsanalyse (FIA) ist an dieser Stelle besonders hervorzuheben, da es mit ihrer Hilfe möglich ist, auch schnellere Reaktionskinetiken über eine Variation des Aufbaus zu untersuchen. Zunächst sollen zwei ältere Arbeiten von *O. Royset* [45,46] genannt werden, in denen Grundlegendes zur Aluminiumquantifizierung mittels FIA und Pyrocatecholviolett (PCV) als Farbreagenz enthalten ist. Während sich die erste Publikation mit der Brauchbarkeit von vier Farbreagenzien bei FIA-Verfahren zur Al-Quantifizierung beschäftigt, sind in der zweiten Publikation bereits die Auswirkungen störender Interferenzen durch andere Aluminiumliganden (z.B. org. Säuren) in Bezug auf PCV aufgeführt. Zwei Beispiele sollen an dieser Stelle genannt werden, bei denen mit einem FIA-Aufbau Speziesanalytik des Aluminiums durchgeführt wird. In einer Arbeit von *K. J. Powell* [47] wird zur Unterscheidung verschieden labiler Aluminiumspezies vor der aluminiumselektiven Detektion mit Chromazurol S (einer Alternative zum PCV) eine Fraktionierung durchgeführt. Dies wird über eine zusätzlich eingebaute Adsorptionssäule (auf PS-DVB-Polymer kovalent gebundenes Oxin) zwischen Injektionsventil und Reaktionszelle erreicht. Nach erfolgter Injektion bleibt das gesamte reaktive (und sehr labil gebundene) Aluminium auf dem Säulenmaterial hängen. Die übrigen Aluminiumspezies gelangen dagegen in die Reaktionsschleife des FIA-Aufbaus, in der sie Zeit haben, mit dem Reagenz

Chromazurol S zu reagieren. Das auf der Säule gebundene Aluminium wird mit einer 0,02 mol/L NaOH-Injektion eluiert und als zweites Signal nach Durchlaufen der Reaktionsschleife detektiert. Das auf dem Säulenmaterial gebundene polykationische  $\text{Al}_{13}$ -Ion kann mit der angegebenen NaOH-Menge nicht eluiert werden; hierzu ist ein Spülen der Säule mit einer 10fach höheren Laugenkonzentration notwendig.

Die Quantifizierung des reaktiven Aluminiums mittels der FIA/PCV-Methode haben *G. Wauer* et al. [48] auf die Analyse in carbonatreichen Seen adaptiert. Durch das verwendete Fließsystem liegt eine reproduzierbare Reaktionszeit vor, die die Gehaltsbestimmung an reaktivem Aluminium aus der Komplexbildungsrate mit dem PCV-Reagenz ermöglicht. Mit Hilfe des Farbreagenzes Ferron (8-Hydroxy-7-iodchinolin-5-sulfonsäure) wird von *C. Feng* et al. eine Methode zur Speziierung verschiedener Aluminiumhydroxy-Verbindungen vorgestellt [49]. Neben den Untersuchungen zu den allgemeinen Eigenschaften des Farbreagenzes werden in der Publikation auch zeitabhängige Absorptionsmessungen präsentiert, aus denen kinetische Schlüsse gezogen werden können. Die auftretende Komplexbildung von  $\text{Al(III)}$  mit Ferron wird neben der photometrischen Untersuchung auch mit  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Messungen verfolgt.

Der Einfluss von Carbonsäure-Liganden zur Mobilisierung und Extraktion von Aluminium in Böden wird in einer Arbeit von *J. Li* et al. untersucht [50]. Zu gewogenen Bodenproben werden verschiedene Carbonsäurelösungen gegeben, die nach einer 2-stündigen Durchmischung von der festen Phase durch Zentrifugieren getrennt werden. Aus den ermittelten Al-Gehalten in den Carbonsäurelösungen ergibt sich folgende Ligandreihe: *Citronensäure* > *Oxalsäure* > *Malonsäure* > *Äpfelsäure* > *Weinsäure* > *Salicylsäure* > *Milchsäure* > *Maleinsäure*. Die gefundene Reihenfolge der Mobilisierungsrate stimmt dabei in erster Näherung mit bekannten Stabilitätskonstanten überein. Aus den Daten geht weiterhin hervor, dass kleine Carbonsäuren starken Einfluss auf die Mobilisierung von Aluminium nehmen können.

### **Aluminiumspeziesanalytik in Pflanzen**

Die bislang erwähnten Arbeiten beschäftigen sich mit der Speziierung des Aluminiums in Gesteins-, Boden- und Wasserproben. Dabei ist das Argument des reaktiven Aluminiums, das oft als Motivation dieser Arbeiten genannt wird, hauptsächlich im Zusammenhang mit Pflanzen zu sehen. Die Aluminiumspeziesanalytik in der Pflanze und in deren Wurzelnahbereich trägt wesentlich zum Verständnis der toxikologischen Eigenschaften des Metalls bei und kann die Detoxifizierungsmechanismen der Pflanze entschlüsseln helfen.

Nur wenige Pflanzen (Teepflanze, Hortensie, Mosse) tolerieren erhöhte Konzentrationen an reaktivem Aluminium, weshalb sie zu der Gruppe der Aluminium-Akkumulatoren gerechnet werden.

Eine Veröffentlichung von *A. Morita* et al. [51] untersucht die Speziesformen des Aluminiums, sowie deren Transport im Xylemsaft von der Wurzel bis in die Blätter in der Teepflanze mittels  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektroskopie. Aus den NMR-Untersuchungen zeigt es sich, dass es hauptsächlich Al-Citrat-Komplexe sind, die für den Transport des Aluminiums im Xylemsaft der Teepflanze verantwortlich sind. Äpfel- und Oxalsäure-Komplexe im Xylemsaft konnten nicht bestätigt werden. Vorhandenes Fluor lag ebenfalls in unkomplexierter Form vor. Ergänzend dazu sei eine Veröffentlichung von *T. P. Flaten* [52] erwähnt, in der eine Übersicht über die Konzentration, Speziesanalyse und Bioverfügbarkeit von Aluminiumspezies in Tee gegeben wird.

Auch die Hortensie toleriert hohe Gehalte an reaktivem Aluminium im Boden, wobei sie auch größere Mengen davon aufnimmt. Gelangt das Aluminium in die Blüte, so können sich – wenn der richtige Genotyp vorliegt – die Blüten (Sephale) blau färben. Der Einfluss des pH-Wertes und der Aluminiumkonzentration im Substrat auf die Ausbildung der blauen Blütenfarbe wurden von *A. Naumann* und *W. J. Horst* untersucht [53]. Die Pflanze nutzt die vorhandenen Carbonsäuren (vor allem Citronensäure) als Detoxifizierungsreagenzien über Komplexbildungen mit den Aluminiumkationen. Während der Diplomarbeit von *O. Happel* [8] ist es gelungen, zwei Al-Cit-Komplexe im Hortensienpresssaft chromatographisch zu trennen und zu charakterisieren, wodurch Citrat als Ligand zur Detoxifizierung im Hortensiensaft bestätigt werden konnte.

Von großer wirtschaftlicher Relevanz ist der Einfluss der Aluminiumtoxizität auf Kulturpflanzen. In zwei Publikationen gehen *P. Wang* et al. [54,55] auf die Auswirkungen von Aluminium-Stress bei verschiedenen Weizensorten ein. Von besonderem Interesse sind dabei die sich verändernden Gehalte von Citronen- und Äpfelsäure in den Wurzel-Exsudaten der Pflanzen unter Einwirkung von Aluminium-Stress. Zu hohe Konzentrationen an reaktivem Aluminium verhindern u.a. das Wurzelwachstum, was letztendlich zu einem Pflanzensterben führt. In diesem Zusammenhang sind die pflanzeigenen Detoxifizierungsmechanismen zu nennen, da mit ihnen Aluminiumtoleranzen erklärbar werden. Es wurde gefunden, dass die Menge des reaktiven Aluminiums im Wurzelbereich direkt Einfluss auf die Exsudat-Produktion nimmt: Mit steigendem Al-Gehalt produziert die Pflanze auch größere Mengen an Citronen- und Äpfelsäure, was zu einer erhöhten Toleranz führt.

In einer aktuellen Arbeit gehen *S. Kikui* et al. [56] speziell auf die aluminiuminduzierte Malaterhöhung im Wurzelexsudat von Weizenpflanzen ein. Dazu wurden u.a. vor und während des Aluminium-Stresses die Geschwindigkeit des Wurzelwachstums und der Akkumulationsgrad des Aluminiums in der Wurzel bestimmt. Zur Klärung des Einflusses der komplexierenden Carbonsäuren in Bezug auf den Detoxifizierungsmechanismus sind Weizen-Genotypen mit unterbundener Malat-Exsudation sehr interessant. Solche Weizensorten erleiden bereits nach kurzzeitigem Al-Stress irreversible Schäden an ihrer Wurzel (Einstellen des Wurzelwachstums), wohingegen sich malat-produzierende Weizensorten erholen und das Wurzelwachstum fortsetzen.

Für den Wurzelbereich von Reis-Pflanzen werden ähnliche Detoxifizierungsmechanismen angenommen. In einer Arbeit von *D.-J. Kang* und *R. Ishii* [57] werden mittels HPLC die Gehalte der organischen Säuren in der Reis-Wurzel bestimmt. Es zeigt sich, dass Citronen-Äpfel- und Oxalsäure in der untersuchten Proben dominieren. Für zehn getestete Reissorten wird dabei einheitlich gefunden, dass durch Aluminium-Stress der Gehalt der genannten drei Säuren in den Wurzeln signifikant zunimmt.

### **Aluminiumspezies in der Medizin**

Informationen zur Aluminiumspeziesierung im menschlichen Serum sind in einem Artikel von *Sanz-Medel* et al. [58] zu finden. Spezies mit Liganden niedriger und hoher Massen werden unter Verwendung verschiedener Kopplungstechniken (SEC-, IC-, FPLC-Trennung und ET-AAS-, ICP-MS-Detektion) untersucht. Als Hauptspezies im menschlichen Serum werden Komplexe aus Al-Transferrin-, Al-Citrat-, Al-Phosphat- und ternäre Al-Citrat-Phosphat-Verbindungen genannt. In einer jüngeren Arbeit beschäftigen sich *M. H. Nagaoka* und *T. Maitani* [59] speziell mit der Aluminium-Transferrin-Bestimmung im Blut unter Nutzung einer HPLC-ICP-MS-Kopplung. Neben Al(III) wird die Bindungsaffinität für Fe(III) an Transferrin mitberücksichtigt und es werden die Einflüsse weiterer Ligandzusätze (Salicylat, Citrat und Oxalat) untersucht.

In zwei Veröffentlichungen werden Liganden vorgestellt, deren Detoxifizierungsverhalten eventuell therapeutisch genutzt werden kann. Eine Publikation von *J. R. Missel* et al. [60] beschreibt das Verhalten zweier Pyrimidinderivate im Tierversuch (Mäuse). Nach erfolgter Aluminiumgabe wurden die Konzentrationen des aufgenommenen Metalls in Gehirn, Leber, Niere und Blut mittels GF-AAS bestimmt. Um zu einer Einschätzung des Detoxifizierungspotentials der neuen Verbindungen zu gelangen, wurden parallel auch mit dem klassischen Reagenz *Desferrioxamin* Versuche durchgeführt. Es hat sich



herausgestellt, dass eines der beiden neuen Derivate Detoxifizierungseigenschaften im Tierversuch zeigt, es jedoch nicht die Effizienz des besser chelatisierenden *Desferrioxamins* erreicht. Eine andere Gruppe von Chelatliganden stellen die Autoren *M. A. Santos* et al. [61] mit EDTA-Derivaten vor, deren mögliches Detoxifizierungspotential ebenfalls in Tierversuchen (Maus) ermittelt wurde. Die Autoren nutzen u. a. das radioaktive  $^{67}\text{Ga(III)}$ -Ion zur Bestimmung der Verteilung in den verschiedenen Kompartimenten und zur Verfolgung der Ausscheidungsrate. Durch Verabreichung des Chelatliganden konnte eine rasche Ausscheidungsrate des Galliums gefunden werden, was darauf hindeutet, dass sich dieser Ligand auch zur Aluminiumreduktion *in vivo* eignet.

Abschließend sei an dieser Stelle auf zwei Publikationen verwiesen, die sich mit der Rolle des Citrats in Bezug auf Aluminiumspezies im Körper beschäftigen. In einer Arbeit von *K. Nagasawa* et al. [62] wird näher auf die Rolle des Citrats im Hinblick auf die Aluminiumkomplexierung und Verlagerung im menschlichen Gehirn eingegangen. In diesem Zusammenhang ist es wichtig, auf folgenden Unterschied hinzuweisen: Während im Blutplasma das Aluminium an Transferrin gebunden ist (bis zu 90%) und Citrat als Komplexligand eine untergeordnete Rolle spielt, liegen in der extrazellulären Gehirnflüssigkeit deutlich andere Bedingungen vor, da etwa 60% des Aluminiums in Citratkomplexen gefunden wird. Als wichtige Schnittstelle der beiden genannten Kompartimente ist hier die Blut-Hirn-Schranke zu nennen, deren Rolle für den Aluminiumtransport ebenfalls von den Autoren untersucht wurde.

In eine unerwartet andere Richtung weisen die publizierten Ergebnisse über Aluminium-Citrat-Komplexe im menschlichen Körper von den Autoren *C. Guo* und *K. E. McMartin* [63]. Aus ihren Untersuchungen geht hervor, dass Al-Cit-Komplexe die Cytotoxizität abschwächen und die Entstehung von Oxalat-Kristallen in der Niere (= Nierensteine) reduzieren können. Es wurde gefunden, dass Aluminium-Citrate eine höhere Effizienz als getrennt angebotene Citrat- und Aluminiumverbindungen besitzen. In einem *in vitro*-Experiment konnte gezeigt werden, dass durch anwesendes Aluminium-Citrat die Aggregation von Calcium-Oxalat-Kristallen unterbunden wird. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Aluminium-Citrat-Komplexe in diesem Fall einen therapeutischen Nutzen haben können, wenn z.B. der Oxalsäuregehalt im Körper übermäßig erhöht ist. Als Beispiel nennen die Autoren eine Ethylenglycol-Vergiftung, bei der über Metabolisierungsreaktionen letztlich Oxalsäure gebildet wird.

### Speziesanalytik an Al-Komplexen mit Carbonsäuren

Ergänzend zu den bereits in Kapitel 2 vorgestellten Arbeiten sollen noch zusätzliche Publikationen genannt werden, die sich näher mit der Speziesanalytik von Aluminium-Carbonsäure-Komplexen beschäftigen. In mehreren Veröffentlichungen von *Berthon* et al. wird auf die Al-Speziierung unter Berücksichtigung physiologischer Bedingungen, sowie zu Fragen der Al-Metabolisierung und Al-Toxizität eingegangen (Part 4 geht auf Al-Succinatkomplexe [64], Part 5 auf Desferrioxamine, Tiron, CP20, CP94 u.a. ein [65]. Part 6 beschäftigt sich mit Al-Tatratkomplexen [66], Part 7 mit Al-Malatkomplexen [67] und Part 8 mit Al-Aminosäurekomplexen [68]). Abschließend sei ein Review-Artikel [69] von *Berthon* genannt, in dem auf weitere Fragen zur Bioverfügbarkeit, Metabolisierung und Toxizität von Aluminium eingegangen wird. Mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Technik zeigen *A. Boder* et al. in zwei Artikeln [70,71] Untersuchungen über die Komplexchemie und das zeitabhängige Umbauverhalten von Aluminium-Citrat-Komplexen. Zur Trennung von Aluminiumkomplexen mit kleinen organischen Säuren stellen *van Hess* et al. [72] eine Ultrafiltrationsmethode vor, die sie mit SEC-Methoden und Gleichgewichtsmodellen vergleichen. Neben dem Methodenvergleich stellen sich auch in diesem Artikel Aluminium-Citrat-Komplexe als die dominierenden Spezies heraus.

### $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie in der Speziesanalytik

Ergänzend zu den im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Methoden zur Speziesanalytik von Aluminium-Carbonsäure-Komplexen sind zwei Publikationen zu nennen, in denen mittels  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie Aluminium-Citrat-Komplexe untersucht werden. In der Arbeit von *E. Yoshimura* et al. [73] werden Modelllösungen äquimolarer Mischungen von Aluminiumionen und Citronensäure nach dem Einstellen auf definierte pH-Werte untersucht. Die NMR-Spektren werden bei verschiedenen Messtemperaturen aufgenommen, was direkte Auswirkungen auf die erhaltenen Signalbreiten hat: Es kann gezeigt werden, dass mit dem Erhöhen der Messtemperatur eine Verringerung der Signalbreite einhergeht. Aus den bei 65 °C aufgenommenen Spektren wird von den Autoren abgeleitet, dass in der Modelllösung mit pH 3 ein mononuclearer Komplex, in einer Lösung mit pH 4 ein trinuclearer Komplex dominiert.

Mit ähnlicher Intention untersuchen *W. H. Kuan* et al. [74] den Einfluss von Citrat als Chelatligand in teilweise neutralisierten Aluminiumlösungen. Dazu werden  $\text{AlCl}_3$ -Lösungen in Parallelansätzen sowohl mit, als auch ohne einen variablen Zusatz von Citronensäure auf definierte pH-Werte gebracht. Mittels verschiedener analytischer

Methoden (Trübungsmessung, kinetische Experimente mit Ferron als kolorimetrisches Reagenz,  $^{27}\text{Al}$ -NMR, X-ray- und AFM-Methoden) wird die Speziierung durchgeführt. Auch in dieser Veröffentlichung wurden die chemischen Verschiebungen und Signalbreiten im NMR zur Speziierung verschiedener Al-Citrat-Komplexe herangezogen. Neben den vorgestellten Speziierungen, bei denen Carbonsäuren beteiligt sind, eignet sich die  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie gut zur Charakterisierung von polykationischen Aluminiumspezies. Als wichtigster Vertreter dieser polykationischen Verbindungen ist das Kation  $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  zu nennen, das als Kegging-Typ aufgebaut ist. Oxidisches Aluminium wird in vielen industriellen Prozessen eingesetzt. Dabei haben verschiedene Parameter (pH, Temperatur, Alterungszeit, Konzentration) Auswirkungen auf die sich ausbildende Struktur und die damit verknüpften Eigenschaften des Produkts. Polykationische Aluminiumspezies spielen in diesem Zusammenhang eine wichtige Rolle, da sie zwischen monomer und hochvernetztem Aluminium positioniert sind. Auf die Speziierung solcher Polykationen gehen *K. Shafran* et al. [75] ein. Neben  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie werden auch pH-Titrationsexperimente zur Untersuchung des zeitabhängigen Bildungsmechanismus diverser Polykationen bei hohen Proben-temperaturen verwendet.

Dank der vergleichbaren Komplexchemie zwischen Al(III) und Ga(III) sind hier auch Ergebnisse zum Bildungsmechanismus des analog aufgebauten  $\text{Ga}_{13}$ -Kegging-Ions verwendbar. Die Autoren *L. J. Michot* et al. nutzen für ihre Speziesanalytik die  $^{71}\text{Ga}$ -NMR-Spektroskopie und die EXAFS-Technik an der K-Absorptionskante des Galliums. Mittels EXAFS ist es möglich, den Nahbereich des Metallkations (die umgebenden O-Atome) in Lösung näher zu charakterisieren. Aus den zeitabhängigen Veränderungen in den erhaltenen Spektren kann die zunehmende Aggregation der Kationen verfolgt werden. Die Autoren schließen mit einem postulierten Bildungsmechanismus für das  $\text{Ga}_{13}$ -Polykation, dessen Aussagen wahrscheinlich auch auf das Aluminiumsystem übertragbar sind.

In einer neueren Arbeit von *K. L. Shafran* und *C. C. Perry* [76] werden mittels  $^{27}\text{Al}$ -NMR, potentiometrischen Messungen und dynamischer Lichtstreuung diverse Hydroxy-Spezies charakterisiert und quantifiziert. Die Bandbreite erstreckt sich ausgehend von Monomeren, kleinen Oligomeren, dem  $\text{Al}_{13}$ -Ion bis hin zu einem  $\text{Al}_{30}$ -Ion. Aus zeitabhängigen Untersuchungen zeigt es sich, dass zunächst die  $\text{Al}_{13}$ -Spezies während der ersten Stunden dominiert, diese nach längeren Reaktionszeiten jedoch durch die  $\text{Al}_{30}$ -Spezies teilweise ersetzt wird. Ebenfalls von *K. L. Shafran* et al. [77] wird ein Verfahren vorgestellt, mit

dessen Hilfe es möglich ist, definierte Aluminiumpolyoxokationen und monodisperse Aluminiumhydroxid-Nanopartikel herzustellen. Mittels Anionenaustauscher (Amberlite IRA67) ist es den Autoren gelungen, unter milden Reaktionsbedingungen auf dem Trägermaterial die gewünschten Kationen herzustellen. Ergänzend sei eine Veröffentlichung von *M. Nofz* et al. [78] erwähnt, in der auch die Synthese und Charakterisierung von  $\text{Al}_{13}$ -Kationen beschrieben wird. Eine Ausbeute von fast 65% an  $\text{Al}_{13}$ -Kationen erhalten die Autoren über eine Hydrolyse von Al-tri-sec-buthylat in wässriger Säure bei 85°C. Über verschiedene Eduktverhältnisse, dem pH-Wert der Lösung und die Reaktionszeiten lässt sich die Zusammensetzung der resultierenden Lösung steuern. Zur Charakterisierung der Produktgemische wird die  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie verwendet.

### Elektrochemische Methoden

In einer Arbeit von *C. C. Perry* und *K. L. Shafran* [79] wird die potentiometrische Titration eingesetzt, um die schnelle Hydrolyse von Aluminiumionen in Lösung im Minutenbereich zu untersuchen. Zusätzlich dazu werden die  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie und die dynamische Lichtstreuung zur Untersuchung der Reaktion bei langsameren Kinetiken verwendet. Das Ziel dieser Arbeit ist es, systematisch verschiedene Einflussgrößen (Stärke der eingesetzten Base, Konzentration der Lösung, Einfluss des Gegenions und Ionenstärke der Lösung) auf die Bildung von Polykationen bei Raumtemperatur zu untersuchen. Die potentiometrischen Messungen mit einer pH-Elektrode werden mittels eines automatisierten Titrationsgerätes durchgeführt. Zur Aufnahme der Titrationskurven wird beispielsweise in Abständen von 2 min eine definierte Mengen an Lauge zugefügt, wobei die Messrate an der Glaselektrode auf 5 s festgesetzt ist. Diese Messungen, die unter Rühren und Thermostatisierung auf 25 °C durchgeführt werden, sind nach ca. 3 h abgeschlossen. Die erhaltenden Daten werden in differenzierter Form ( $\Delta\text{pH}/\Delta h$ ) gegen die Hydrolysezeit (entspricht zugesetztem Laugenvolumen) aufgetragen, wobei abhängig von den gewählten Bedingungen Titrationskurven mit einem bis drei Maxima resultieren.

Von den Autoren *P. Sipos* et al. [80] wurde zur potentiometrischen Titration ein etwas anderer Aufbau verwendet: Sie nutzten zur Speziierung von Aluminatlösungen eine  $\text{H}_2$ -statt einer pH-Elektrode. Es handelt sich dabei um eine platiniierte Platinelektrode, die von Wasserstoff umspült wird. Als Gegenelektrode wurde eine Ag/AgCl-Referenzelektrode benützt. Ergänzend zur Elektrochemie nutzen die Autoren auch die  $^{27}\text{Al}$ -NMR- und

Raman-Spektroskopie zur Beschreibung und Charakterisierung von möglichen Ionenpaarverbindungen (z.B.  $\text{Na-Al(OH)}_4$ ) mit den Alkalimetallen Na, K und Cs.

Ein anderer elektrochemischer Ansatz wird von *X. Wang* et al. [81] verfolgt, in dem mittels eines hängenden Quecksilbertropfens und PCV als zusätzlichem Komplexliganden eine Speziesunterscheidung in reaktives und unreaktives Aluminium getroffen wird. Labiles Aluminium lässt sich aus Reaktionslösungen mit pH 4,9 über einer Anreicherungszeit von 1 min und einem Potential von  $-0,45\text{ V}$  bestimmen. Den Gesamtgehalt des monomer vorliegenden Aluminiums haben die Autoren bei pH 8,2 der Reaktionslösung während 1 min bei  $-0,50\text{ V}$  bestimmt. Über eine Variation der Messbedingungen konnten die Autoren fünf Speziesfraktionen unterscheiden: Labiles monomeres Al, gesamtes monomeres Al, säurereaktives Al, inertes Al und säurelösliches Al. Über die Spezies-Diskriminierung am Quecksilbertropfen durch Variation der Messbedingungen ist diese Methode gut zur Unterscheidung der Reaktivitäten des Aluminiums in Wasserproben geeignet. Als letztes soll eine Studie über die Bildung von hydrolysierten Aluminiumspezies von den Autoren *A. Rodrigo* et al. [82] genannt werden. In dieser Arbeit wird der Frage nachgegangen, welchen Einfluss die Zugabeart des Aluminiums auf die Speziesausbildung hat. Die Autoren haben dazu Aluminiumkationen aus Salzlösungen zudosiert oder elektrochemisch aus Aluminiumelektroden erzeugt. Es kann gezeigt werden, dass die Zugabeart in erster Näherung keine wesentlichen Effekte auf die Speziesausbildung in der Reaktionslösung hat, da die Faktoren Konzentration und pH-Wert einen wesentlich größeren Einfluss haben. An dieser Stelle sei jedoch noch auf einen methodischen Unterschied hingewiesen: Während der Elektrolyse wird neben  $\text{Al}^{3+}$  auch  $\text{H}_2$  und  $\text{OH}^-$  gebildet, wobei das letztgenannte zu einer Anhebung des pH-Wertes in der Lösung führt. Im Gegensatz dazu besitzen die normalerweise eingesetzten Aluminiumsalzlösungen saure Eigenschaften, weshalb es in diesem Fall zu einer Absenkung des pH-Wertes mit fortschreitender Al-Zugabe kommt.

### Computerunterstützte Rechnungen

Dank immer leistungsfähigerer Rechner und verbesserten Modellen stellen computergestützte Rechnungen eine wichtige Ergänzung zu den experimentellen Speziesierungen dar. Oft werden in Kombination mit potentiometrischen Messungen thermodynamische und kinetische Größen von Aluminiumspezies ermittelt. Sind genügend experimentelle Daten vorhanden und müssen keine weit reichenden Annahmen getroffen werden, so können aus den Rechnungen wertvolle Informationen gewonnen werden.

Leider ist das komplizierte System der einzelnen Spezies in Lösungen oftmals noch nicht so gut erforscht, so dass es zu weit reichenden Fehlern kommen kann. Bei der Berechnung von Stabilitätskurven einzelner Spezies bei verschiedenen Modell-pH-Werten aus potentiometrischen Messdaten und angenommenen Komplexspezies, kann es zu Fehlinterpretationen kommen. Stehen zur Berechnung kristallographische Daten aus X-ray-Messungen zur Verfügung, so besteht eine bessere Ausgangslage.

Bezüglich mononuclearer Aluminium-Citrat-Spezies sind an dieser Stelle zwei Arbeiten zu nennen. *A. J. A. Aquino* et al. [83] berechnen freie Reaktionsenthalpieen und vergleichen optimierte Konstitutionen von Al-Cit-Komplexen mit Röntgendaten. Es handelt sich dabei um mögliche Spezies mit den Komplexstöchiometrien  $\text{AlCit}$  und  $\text{AlCit}_2$ , berechnet für die Gasphase und in Lösung. In einer aktuellen Arbeit wird von *A. L. O. de Noronha* et al. [22] speziell auf strukturelle und thermodynamische Aspekte des mononuclearen  $\text{AlCit}$ -Komplexes eingegangen. Zwei Strukturen aus dieser Arbeit wurden bereits in Kapitel 2 (Abb. 2.8) vorgestellt.

Zuletzt soll eine Übersicht von *C. Exley* et al. [84] erwähnt werden, die sich mittels Berechnungen mit der Frage auseinandersetzt, zu welchem Anteil das Aluminium im Blut an Transferrin gebunden ist. Aus Untersuchungen an Blutserum konnte ermittelt werden, dass bis zu 90% des Aluminiums an Transferrin gebunden sind; fraglich bleibt, ob von diesen *in vitro* Experimenten auf die Verteilung im Blut *in vivo* geschlossen werden darf und inwieweit die angewendete Messtechnik Einfluss auf die Speziesverteilung im Blut nimmt und somit zu Artefakten führen kann.

### Chromatographische Methoden

Die Speziierung von Aluminiumkomplexen mit Fluorid, Oxalat und Citrat als Liganden wurde von *G. Borrmann* und *A. Seubert* zunächst mittels Kationenchromatographie und SEC untersucht [85]. Nach der chromatographischen Trennung erfolgt die photometrische Detektion über eine Nachsäulenderivatisierung mit dem UV-aktiven Reagenz Tiron. In den Arbeiten wird gezeigt, dass sich die vorgestellte Methode zur Trennung inerter kationischer Aluminiumkomplexe eignet. In einer weiteren Arbeit [86] stellen die Autoren eine anionenchromatographische Trennmethode dar, wobei von den gleichen Liganden Fluorid, Oxalat und Citrat ausgegangen wird. Neben der bereits verwendeten Tiron-Detektionstechnik wird auch eine *online*-Kopplung der Chromatographie mit einem ICP-AES zur elementspezifischen Aluminiumdetektion verwendet. Die erhaltenen Speziesverteilungen aus den chromatographischen Experimenten werden mit berechneten

Verteilungskurven verglichen. Schließlich wird eine kombinierte Anionen- und Kationenchromatographie vorgestellt, mit der es möglich ist, beide Ionentypen in einem chromatographischen Lauf zu trennen. Von *M. Busch* und *A. Seubert* wird in einer weiteren Arbeit speziell auf den Einfluss der Säulentemperatur bei Aluminiumspeziesanalysen mittels Größenausschluss- und Ionenchromatographie eingegangen [87]. Auch in dieser Arbeit sind es Aluminiumkomplexe mit den Liganden Fluorid, Oxalat und Citrat, deren Speziesumbau in einem Temperaturbereich von  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $+55\text{ }^{\circ}\text{C}$  untersucht wird. Die chromatographisch ermittelten Speziesverteilungen werden mit berechneten Kurven (über *Geochem*) verglichen. Bei Messungen mit Trennsäulentemperaturen unter  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  können gute Übereinstimmungen mit den Ergebnissen aus dem Programm *Geochem* erhalten werden. Zur Unterbindung von Speziesabbaureaktionen sollten chromatographische Trennungen bei Temperaturen um  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  durchgeführt werden. Weiterhin ist von den Autoren der Einfluss der Säulengeometrie auf die Speziierung der Aluminiumkomplexe untersucht worden [88]. Zur Trennung kationischer Komplexe werden zwei Säulengrößen herangezogen: Eine Standardsäulengröße ( $125 \times 4\text{ mm ID}$ ) und eine Micro-Säule ( $50 \times 2\text{ mm ID}$ ). Die erhaltenen Speziesverteilungen werden mit berechneten Kurven aus dem Programm *Geochem* verglichen. Aufgrund der geringeren Säulenausmaße einer Micro-Säule findet der Spezieszerfall während der Trennung im Vergleich zu der Standard-Säule nicht so stark statt, weswegen die Übereinstimmungen zu den Berechnungen des Programms *Geochem* etwas besser sind.

Abschließend sollen zwei Arbeiten erwähnt werden, in denen über eine Kopplung aus schneller Fast Protein Liquid Chromatography (FPLC) als Trenntechnik und ICP-AES oder ESI-MS-MS als Detektionsmethode Speziierungen des Aluminiums in pflanzenrelevanten Proben durchgeführt werden. In einer Arbeit von *T. Bantan-Polak* et al. [89] werden Aluminiumspezies in den Wurzeln des China-Kohls untersucht. Dies ist von Interesse, da es sich bei dieser Pflanze – ähnlich wie bei der Hortensie – um eine aluminiumtolerante Pflanze handelt, wobei der pflanzeigene Detoxifizierungsmechanismus im Zentrum der Untersuchungen steht. Dazu werden gezogene Pflanzen Aluminiumstress ( $\beta(\text{Al}) = 10\text{ mg/L}$ ) ausgesetzt, wobei nach 24 h gezeigt werden kann, dass die Pflanzen das Aluminium quantitativ aufgenommen haben. Nach erfolgter Ultrafiltration des Pflanzensaftes wird die Probe mittels FPLC chromatographisch getrennt. In den Fraktionen kann mit Hilfe von Massenspektroskopie gezeigt werden, dass es sich

vornehmlich um Al-Citrat- und Al-Malat-Komplexe handelt, über die das Aluminium gebunden ist.

Neben der Hortensie und dem China-Kohl ist die Tee-Pflanze ein weiterer Aluminiumakkumulator. In einer Arbeit von *B. Kralj* et al. [90] werden mittels chromatographischer FPLC- und SEC-Methoden die im Tee enthaltenen Spezies getrennt und über ICP-AES oder ES-MS-MS detektiert. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass in aufgebrühtem Tee ca. 10% – 35% des enthaltenen Aluminiums als anionischer Citratkomplex vorliegen. Wird Milch zum Tee gegeben, so hat dies Einfluss auf die Speziesverteilung: während ein gleicher Al-Citrat-Gehalt gefunden wird, binden ca. 40% – 70% des Aluminiums an Proteine aus der Milch. Wird Citronensäure in den Tee gegeben, so erhöht sich der Gehalt an anionischen Al-Citrat-Spezies nur unwesentlich. Einzig bei Schwarzem Tee wurden Gehalte von bis zu 40% an anionischem Al-Citrat gefunden.



## 4 Chromatographie

### 4.1 Grundlagen der Chromatographie

Unter dem Begriff Chromatographie werden Methoden zusammengefasst, bei denen eine Stofftrennung durch wiederholte Verteilung zwischen einer ruhenden (stationären) Phase und einer sich bewegenden (mobilen) Phase erfolgt [91]. Die Berücksichtigung der Aggregatzustände der verwendeten Phasen führt zu einer Einteilung der chromatographischen Trenntechniken:

- Gas-Flüssig-Chromatographie
- Gas-Fest-Chromatographie
- Flüssig-Flüssig-Chromatographie
- Flüssig-Fest-Chromatographie

Neben der Betrachtung des Aggregatzustandes können auch andere Kriterien zur Einordnung einer chromatographischen Methode herangezogen werden. So kann in Bezug auf die Ausführungstechnik zwischen Säulen- und Planarchromatographie, in Bezug auf den Trennvorgang zwischen Adsorption und Verteilung unterschieden werden [92].

### 4.2 Theoretische Betrachtungen

#### Die Retention

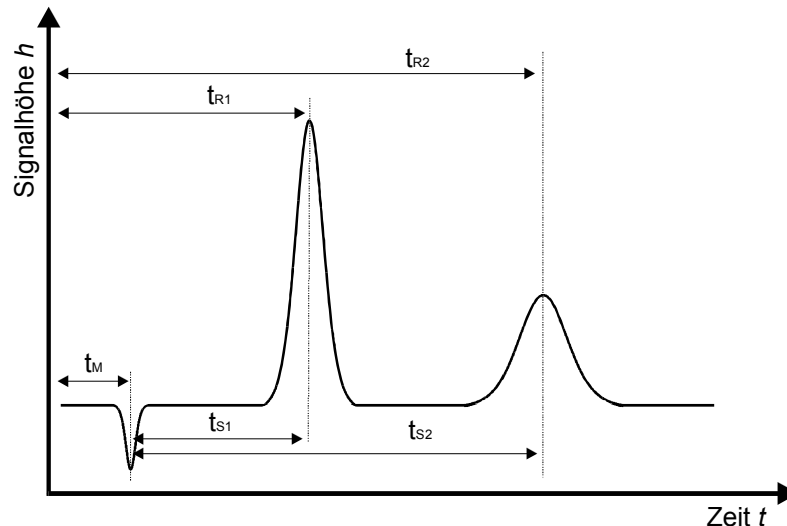
Die mobile Phase trägt während des Durchströmens durch die stationäre Phase die zu trennenden Komponenten mit sich (die Elutionen stehen mit den Austauscherplätzen der stationären Phase in einem dynamischen Austauschprozess). Für die zu separierenden Analyten besteht ein Verteilungsgleichgewicht zwischen stationärer und mobiler Phase. Ist das Verteilungsgleichgewicht zweier Analyten unterschiedlich, dann unterscheidet sich auch ihre Verweildauer auf der stationären Phase und es kann eine Trennung erfolgen. Der Verteilungskoeffizient  $D_A$  beschreibt das Verhältnis der Konzentrationen zwischen mobiler und stationärer Phase.

$$(4.1) \quad D_A = \frac{[A]_S}{[A]_M}$$

Ein weiterer Retentionsmechanismus beruht auf Adsorption der Analyten an der stationären Phase. Auch hier liegt ein dynamisches Gleichgewicht vor, das aufgrund von unterschiedlichen Adsorptionsaffinitäten der Analyten eine Trennung ermöglicht.

### Aussagen eines Chromatogramms

Erfahren Analyten eine unterschiedliche Retention, dann verlassen sie zeitlich versetzt die Trennsäule. Wird ihr Detektorsignal gegen die Zeit aufgezeichnet, werden gaußförmige Signale erhalten, die als ‚Signale‘ oder ‚Peaks‘ bezeichnet werden.



**Abb. 4.1:** Idealisiertes Elutions-Chromatogramm.

Die Retentionszeit gibt an, wie lange ein Analyt ab der Probenaufgabe bis zum Detektor benötigt. Die Zeit, die durch Retention an der stationären Phase entsteht, wird als Nettoretenentionszeit  $t_S$  bezeichnet. Zu dieser Zeit muss noch die Durchflusszeit der mobilen Phase addiert werden, die als Totzeit  $t_M$  bezeichnet wird. Sie entspricht der Elutionszeit eines Analyten, der keine Retention erfährt. Bei Addition der beiden Zeiten wird die Bruttoretenentionszeit  $t_R$  erhalten:

$$(4.2) \quad t_R = t_S + t_M$$

Während über die Retentionszeit qualitative Aussagen möglich werden (Analytbestimmung), können mittels der Intensität des erhaltenen Signals (Peakhöhe oder Peakfläche) quantitative Bestimmungen durchgeführt werden. Dabei sollte eine Proportionalität zwischen Detektorsignal und Analytkonzentration bestehen. Sind Parameter wie Temperatur oder Flussrate Schwankungen unterworfen, ändert sich aufgrund von Peakverbreiterung die Signalhöhe. In solchen Fällen ist eine Quantifizierung durch Integration der Signalfläche sinnvoller, da das Integral im Gegensatz zur Signalhöhe konstant bleibt.

### Retentionsfaktor, Selektivität und Auflösung

Durch Variation von verschiedenen Parametern (Temperatur, Flussgeschwindigkeit ...) verändern sich in chromatographischen Trennungen die Retentionszeiten für die Analyten. Um trotzdem vergleichende Aussagen bei unterschiedlichen Systemen machen zu können, wird der dimensionslose Retentionsfaktor  $k'$  eingeführt. Definiert ist er über das Produkt des Verteilungskoeffizienten  $D$  mit dem Volumenverhältnis aus stationärer und mobiler Phase  $V_S/V_M$ . Ebenfalls kann er aus dem Quotienten der Nettoretentionszeit  $t_S$  und der Totzeit  $t_M$  erhalten werden. Sind die Länge  $L$  der Trennstrecke, die Flussgeschwindigkeit  $u$  der mobilen Phase und die Bruttoretentionszeit  $t_R$  bekannt, so lässt sich  $k'$  auch aus diesen Größen bestimmen.

$$(4.3) \quad k' = D \cdot \frac{V_S}{V_M} = \frac{t_S}{t_M} = \frac{u \cdot t_R}{L} - 1$$

Für ideale Trennungen werden Retentionsfaktoren zwischen 2 und 5 angestrebt. Ist  $k'$  kleiner als 1, erfolgt die Elution so schnell, dass eine genaue Bestimmung der Retentionszeit schwierig wird. Obwohl die Trennung mit zunehmenden Retentionsfaktoren besser wird, sollten auch hier zu hohe Werte wegen signalverbreiternder Effekte und langer Laufzeiten vermieden werden.

Unterschiedliche Retentionsfaktoren zweier Analyten sind eine wesentliche Voraussetzung für deren chromatographische Trennung. Die Selektivität  $\alpha$ , auch relativer Trennfaktor genannt, ist eine weitere dimensionslose Größe und stellt ein Maß für die Trennbarkeit zweier Substanzen dar.

$$(4.4) \quad \alpha = \frac{t_{S2}}{t_{S1}} = \frac{k'_2}{k'_1} \quad \text{mit} \quad k'_2 > k'_1$$

Besitzen beide Analyte den gleichen Retentionsfaktor (und damit die gleiche Retentionszeit), wird  $\alpha = 1$  und es findet eine Koelution statt. Mit größer werdendem  $\alpha$  verbessert sich die Trennung, wobei auch hier in Bezug auf den Zeitaufwand und die Peakverbreiterung für  $\alpha = 1,5$  angestrebt wird.

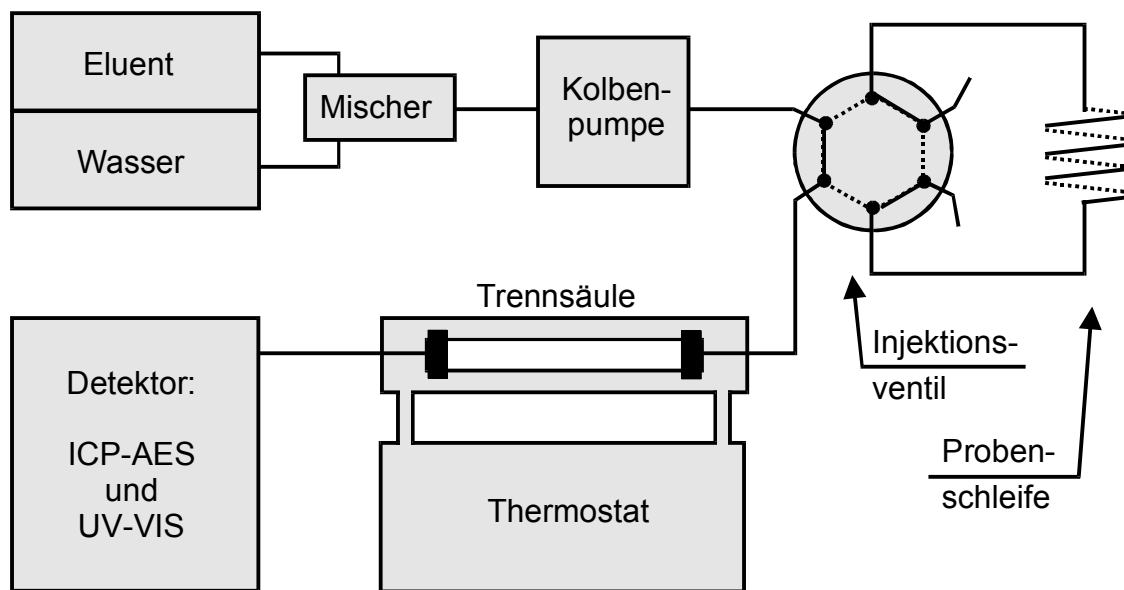
Als weitere Voraussetzung für eine erfolgreiche chromatographische Trennung muss neben einem unterschiedlichen Retentionsfaktor auch die Güte des Trennvorgangs berücksichtigt werden. Zusätzlich zu den verschiedenen Retentionszeiten werden bei der Auflösung  $R$  auch die Halbwertsbreiten  $b_{0,5}$  bzw. Basisbreiten  $w$  der gaußförmigen Peaks berücksichtigt.

$$(4.5) \quad R = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{0.5 \cdot (w_1 + w_2)} = \frac{2 \cdot \Delta t_R}{w_1 + w_2} = 1.198 \cdot \frac{t_{R2} - t_{R1}}{b_{0.5,1} + b_{0.5,2}}$$

Für qualitative Trennungen sollte  $R = 1$ , für quantitative Trennungen sollte  $R = 1,2$  bis  $1,5$  betragen. Liegen die Werte von  $R$  über  $2$ , so sind sie aufgrund der langen Analysenzeiten nicht erwünscht.

### 4.3 Ionenchromatographie

Aus der klassischen Säulenchromatographie hat sich durch Einsatz von Packungsmaterialien mit geringem Teilchendurchmesser die Hochdruck-flüssigkeitschromatographie (HPLC = High Performance Liquid Chromatographie) entwickelt, die sich durch ein breites Anwendungsspektrum und hohe analytische Leistungsfähigkeit auszeichnet. Eine Ausführungsform ist die Ionenchromatographie (IC). Teilchengrößen von  $3 \mu\text{m}$  bis  $10 \mu\text{m}$  als stationäres Phasenmaterial in der HPLC führen neben der erwünschten hohen Trennstufenzahl jedoch auch zu einem hohen Staudruck, der einen druckstabilen Aufbau erforderlich macht. Der in dieser Arbeit verwendete IC-Aufbau besteht aus den folgenden Untereinheiten (Abbildung 4.2):



**Abb. 4.2:** Prinzipieller Aufbau des eingesetzten IC-Systems.

Die Hochleistungspumpe muss in der Lage sein, mit konstantem Fluss und pulsationsfrei bis zu Staudrücken von  $400 \text{ bar}$  den Eluenten durch die Apparatur zu fördern. Ein Injektionsventil mit Probenschleife dient zur definierten Probenaufgabemenge. Hier kommen spezielle 6-Wege-Ventile zum Einsatz, die eine unter Normaldruck stehende

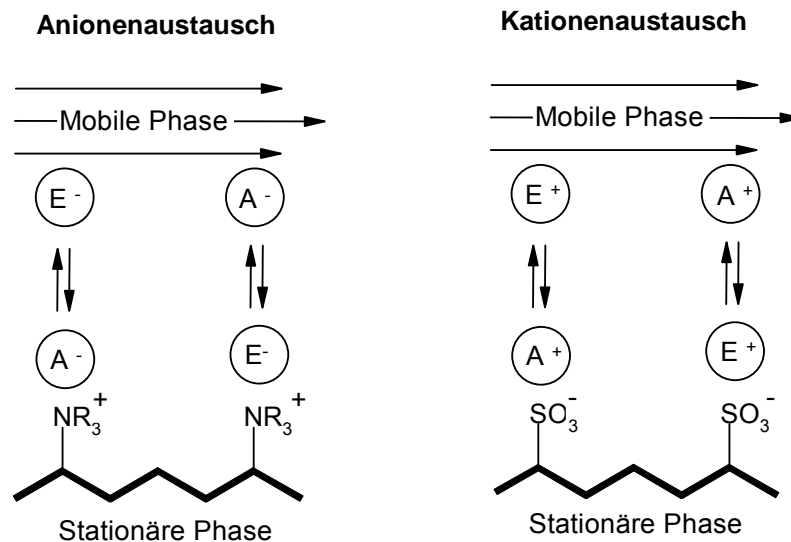
Probe in das unter Hochdruck stehende HPLC-System injizieren können. In der Trennsäule, die eine für das analytische Problem ausgelegte stationäre Phase enthält, findet die eigentliche chromatographische Trennung statt. Am Ausgang der Trennsäule befindet sich ein Detektor. Die Auswahl des Detektors ergibt sich aus der analytischen Fragestellung und den physikalisch-technischen Möglichkeiten [91]. Zur Datenauswertung werden die vom Detektor erhaltenen Signale über Analog-Digital-Wandler zum Computer übertragen und dort in speziellen Programmen ausgewertet.

#### **4.4 Trennmechanismen**

In der HPLC können verschiedene physikalische und chemische Wechselwirkungen zwischen stationärer Phase, mobiler Phase und Analyten zu einer Trennung führen. Es wurden verschiedene Modelle entwickelt, die in der Praxis oft als Kombination vorliegen und für eine Analyttrennung verantwortlich sind: Adsorption, Affinität, Größenausschluss, Verteilung, Ionenaustausch, Ionenpaarbildung und Ionenausschluss [91]. Die letzten drei Mechanismen sind für ionenchromatographische Trennungen von besonderem Interesse und sollen daher näher beschrieben werden.

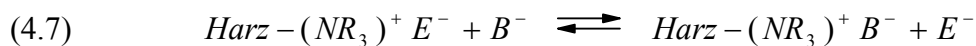
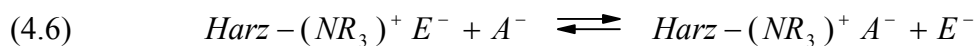
##### **Ionenaustauschchromatographie**

In der Ionenaustauschchromatographie besitzt die stationäre Phase geladene funktionelle Gruppen, durch die eine elektrostatische Wechselwirkung mit Analytionen möglich wird. Oft kommen für einen solchen Prozess im Falle von Anionen quartäre Ammoniumionen, im Falle von Kationen Sulfonatgruppen auf dem Trägermaterial zum Einsatz. Aus Elektroneutralitätsgründen befinden sich in der Nähe zu den funktionellen Gruppen Gegenionen, die aus dem Eluent stammen oder ein Analytion sind. Die Trennung der Analyten durch Wechselwirkung der Elutionen und Analytionen mit den Ladungsgruppen der stationären Phase wird aufgrund unterschiedlicher Gleichgewichtseinstellungen möglich (Abbildung 4.3).



**Abb. 4.3:** Schematische Darstellung von Anionen- und Kationenaustauschgleichgewichten.

Durch unterschiedlich hoch geladene Ionen und/oder verschieden hohe Ladungsdichten (Ionendurchmesser und Hydrathüllen) kommt es zu unterschiedlich starken Bindungen mit dem Gegenion und somit zu unterschiedlichen Gleichgewichtseinstellungen. Verdrängen beispielsweise im Falle der Anionenchromatographie zwei Analytionen  $A^-$  und  $B^-$  auf der stationären Phase dort befindliche Eluent-Gegenionen  $E^-$ , so werden sie für einige Zeit aus der mobilen Phase zurückgehalten und somit retardiert, bis diese wieder durch Elutionen von den Austauscherplätzen verdrängt werden. Möglich wird dies durch die viel höhere Konzentration der Elutionen im Vergleich zu den Analytionen, da sich die Gleichgewichtslage außer durch Ionenladung und –größe auch durch die Konzentration des Eluenten beeinflussen lässt. Für die Anionenchromatographie ergeben sich folgende Gleichgewichte:



Wenn die Gleichgewichtskonstante  $K$  für die beiden betrachteten Analytionen aufgrund unterschiedlicher Affinitäten von  $A^-$  und  $B^-$  zu den funktionellen Gruppen verschieden groß ist, wird eine Trennung möglich. Die Konstante  $K$  wird in der Chromatographie auch als Selektivitätskoeffizient bezeichnet und lässt sich für  $A^-$  folgendermaßen berechnen:

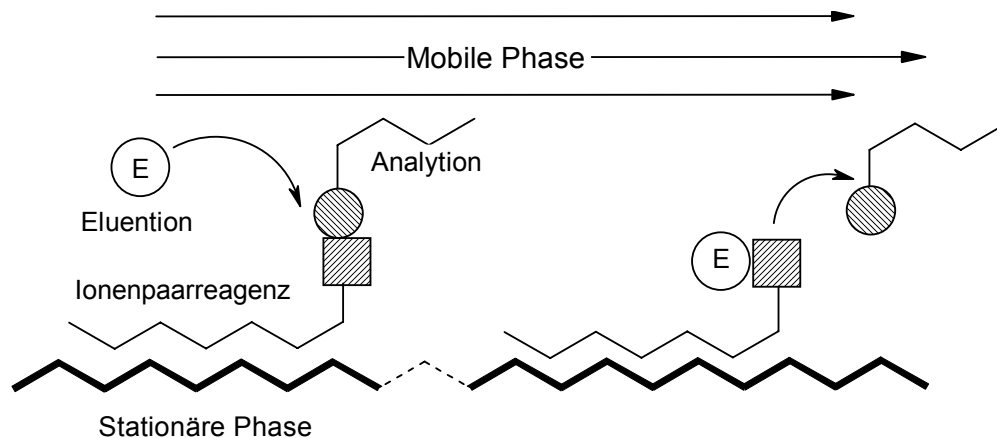
$$(4.8) \quad K = \frac{[\text{Harz} - N^+ R_3 A^-] \cdot [E^-]}{[\text{Harz} - N^+ R_3 E^-] \cdot [A^-]} = \frac{[A^-]_S \cdot [E^-]_M}{[E^-]_S \cdot [A^-]_M}$$

Da die Eluentkonzentration im Vergleich zur Analytkonzentration um mehrere Größenordnungen höher liegt, darf sie als konstant angesehen werden. Hieraus ergibt sich

nun die Möglichkeit, den Verteilungskoeffizienten  $D_A$  nach Gleichung 4.1 berechnen zu können.

### Ionenpaarbildungschromatographie

Bei der Ionenpaarbildungschromatographie kommen unpolare Reversed-Phase-Materialien zum Einsatz. Um eine Retention der Analytionen an der stationären Phase möglich zu machen, werden Ionenpaarreagenzien zugesetzt, die aus anionischen oder kationischen Tensiden (Tetraalkylammoniumsalze oder n-Alkylsulfonsäuren) bestehen. Durch Reaktion eines Analytions mit einem entgegengesetzt geladenen Tensidion entsteht ein ungeladenes Ionenpaar. Ein statisches Ionenaustauschmodell, bei dem angenommen wird, dass es erst nach Adsorption des Ionenpaarreagenzes an der stationären Phase zu Wechselwirkungen kommt, ist vereinfacht in Abbildung 4.4 wiedergegeben.



**Abb. 4.4:** Schematische Darstellung des Trennmodells der Ionenpaarchromatographie.

### Ionenausschlusschromatographie

Hauptanwendungsgebiet der Ionenausschlusschromatographie ist die Trennung von schwachen organischen Säuren und Basen. Als Beispiele seien Carbonsäuren, Phenole und Aminosäuren genannt. Als stationäre Phase wird ein vollständig sulfonierter Kationenaustauscher eingesetzt, der durch Protonen als Gegenionen elektrisch neutral vorliegt. Durch die hohe negative Ladungsdichte der Sulfonsäureanionen auf der Oberfläche des Austauschermaterials bildet sich eine negativ geladene Grenzschicht (Donnan-Membran) aus, die von Anionen nicht durchtreten werden kann. Nur ungeladene und undissoziierte Moleküle können die Grenzschicht passieren. Da als mobile Phase starke Mineralsäuren Verwendung finden, die den pH-Wert stark absenken, liegen Carbonsäuren fast vollständig protoniert vor. Die undissoziierten Carbonsäuren können die

Donnan-Membran durchdringen und mit der stationären Phase wechselwirken. Die Trennung der Analyten erfolgt über die unterschiedlichen Dissoziationsgrade, die sich aus den  $pK_S$ -Werten ergeben. In Abbildung 4.5 ist modellhaft der Donnan-Ausschluss als Trennprinzip dargestellt.

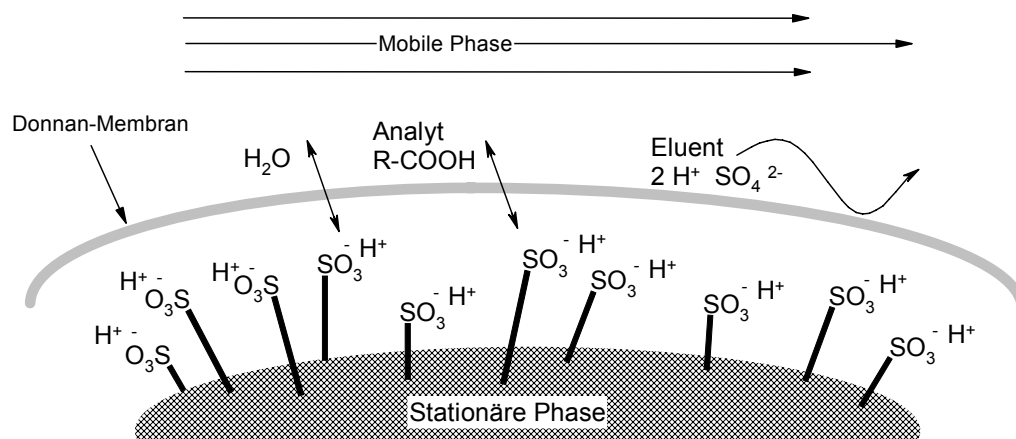


Abb. 4.5: Modell der Ionenausschlusschromatographie.

#### 4.4 Retentionsmodell

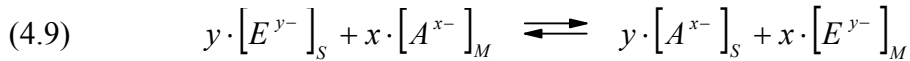
Ein sehr wichtiger Parameter bei ionenchromatographischen Trennungen ist die Ladung des untersuchten Analyten. Im Falle von Standardionen (Halogenide, Sulfat, ...) stellt die Analyse kein Problem dar, da durch Einzelmessungen die chromatographischen Signale leicht zugeordnet werden können. Wesentlich komplizierter wird die Signalzuordnung und Ladungsbestimmung jedoch im Falle von Komplexen (Speziesbestimmungen). Hier können nur in einfachen Systemen mit wohl definierten und bekannten Komplexen leicht Aussagen über die Lage der chromatographischen Signale und deren Ladung getroffen werden. Liegen mehrere Komplexe oder sogar Komplexgleichgewichte vor, so kann mittels eines Retentionsmodells eine Ladungsbestimmung der verschiedenen Spezies durchgeführt werden. Retentionsmodelle versuchen, ausgehend von den zugänglichen Daten (Retentionszeit, Retentionsfaktor, physikalisch-chemische Randbedingungen), eine Brücke zwischen Speziesladung und Chromatogramm zu schlagen. Als wesentliche Voraussetzung sollte primär ein Ionen-Trennmechanismus vorliegen, wobei unerwünschte sekundäre Adsorptions- oder Größenausschlusseffekte vernachlässigbar bleiben müssen. Da mit anionenchromatographischen Trennungen in dieser Arbeit Aluminium-Komplexe charakterisiert werden sollen, wird das Retentionsmodell für die Anionenchromatographie



beschrieben. Die Ausführungen lassen sich analog auf kationenchromatographische Trennungen übertragen.

### Retentionsmodell für Eluenten mit einem Anion

Als einfacher Ansatz für ein Retentionsmodell soll zunächst die Konkurrenz eines Eluentions  $E^{y-}$  und eines Analytions  $A^{x-}$  um einen freien Austauscherplatz einer funktionellen Gruppe auf der stationären Phase betrachtet werden. Die Konzentration des Eluentions  $E^{y-}$  bleibt während der Trennung konstant (isokratische Elution). Zu Beginn einer Trennung sind alle Austauscherplätze der Trennsäule mit der Kapazität  $Q$  mit Eluentanionen  $E^{y-}$  belegt. Wird nun über die mobile Phase ein Analytion in die Nähe der Austauscherplätze gebracht, stellt sich zwischen stationärer Phase  $S$  und mobiler Phase  $M$  folgendes Gleichgewicht ein:



Durch Anwenden des Massenwirkungsgesetzes wird unter Berücksichtigung der Aktivitäten der beteiligten Ionen analog zu Gleichung 4.8 folgende thermodynamische Gleichgewichtskonstante erhalten:

$$(4.10) \quad K_{A,E} = \frac{[A^{x-}]_S^y \cdot [E^{y-}]_M^x}{[E^{y-}]_S^y \cdot [A^{x-}]_M^x}$$

Durch Einführen des Verteilungskoeffizienten  $D_A$  aus Gleichung 4.1 und des Retentionsfaktors  $k'_A$  aus Gleichung 4.2 wird – unter Vernachlässigung der Aktivitäten – folgender Ausdruck erhalten:

$$(4.11) \quad K_{A,E} = \left( k'_A \cdot \frac{V_M}{V_S} \right)^y \cdot \left( \frac{[E_M^{y-}]}{[E_S^{y-}]} \right)^x \quad \text{mit} \quad D_A = \frac{[A]_S}{[A]_M} \quad \text{und} \quad k'_A = D_A \cdot \frac{V_S}{V_M}$$

Unter der Annahme, dass die Konzentration der Eluentionen  $E^{y-}$  sehr viel größer als die der Analytionen  $A^{x-}$  ist, darf davon ausgegangen werden, dass alle Austauscherplätze mit Eluenten besetzt sind. Unter dieser Voraussetzung lässt sich die nicht bestimmbare Konzentration von  $E^{y-}$  auf der stationären Phase durch die leichter zugänglichen Parameter der Austauscherkapazität  $Q$  und der Ladung  $y$  des Eluentions ersetzen:

$$(4.12) \quad [E_S^{y-}] = \frac{Q}{y}$$

Durch Substitution von  $[E^{y-}_S]$  wird aus Gleichung 4.11 erhalten:

$$(4.13) \quad K_{A,E} = \left( k'_A \cdot \frac{V_M}{V_S} \right)^y \cdot \left( \frac{Q}{y} \right)^{-x} \cdot [E^{y-}_M]^x$$

Aus einem Chromatogramm ist der Retentionsfaktor  $k'_A$  des Analyten leicht zugänglich.

Wird Gleichung 4.13 nach dieser Größe aufgelöst, so folgt:

$$(4.14) \quad k'_A = \frac{V_S}{V_M} \cdot (K_{A,E})^{\frac{1}{y}} \cdot \left( \frac{Q}{y} \right)^{\frac{x}{y}} \cdot [E^{y-}_M]^{-\frac{x}{y}}$$

Die Gleichung 4.14 ist sehr wichtig für die Anionenchromatographie, da sie einen quantitativen Zusammenhang zwischen dem Retentionsfaktor  $k'_A$  und einigen experimentell zugänglichen Parametern (Eluentkonzentration, Austauscherkapazität) herstellt. In der Praxis kommt oft die logarithmierte Form von Gleichung 4.14 zum Einsatz:

$$(4.15) \quad \log k'_A = \frac{1}{y} \cdot \log K_{A,E} + \frac{x}{y} \cdot \log \frac{Q}{y} + \log \Phi - \frac{x}{y} \cdot \log [E^{y-}_M] \quad \text{mit} \quad \Phi = \frac{V_S}{V_M}$$

Die Variation der unterschiedlichen Summanden in Gleichung 4.15 hat folgende Konsequenzen:

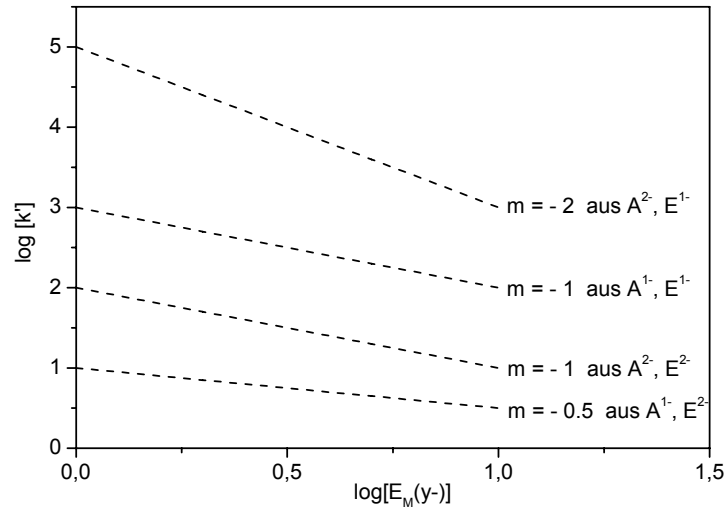
- große Gleichgewichtskonstanten  $K_{A,E}$ , hohe Austauschkapazitäten  $Q$  und ein großes Phasenvolumenverhältnis  $\Phi$  führen zu einer Erhöhung der Retentionsfaktoren  $k'_A$
- durch eine hohe Eluentkonzentration  $[E^{y-}_M]$  wird  $k'_A$  erniedrigt und damit die Elutionszeit der Analytionen verkürzt
- mehrfachgeladene Elutionen haben eine größere Elutionskraft als einfachgeladene Elutionen
- mehrfachgeladene Analytionen erfahren eine stärkere Retention als einfach geladene Analytionen

Werden die Eluentkonzentrationen variiert und alle anderen Parameter konstant gehalten, so vereinfacht sich Gleichung 4.15 folgendermaßen:

$$(4.16) \quad \log k'_A = C_1 - \frac{x}{y} \log [E^{y-}_M]$$

Die Konstante  $C_1$  fasst alle anderen Größen ( $Q$ ,  $\Phi$ ,  $K_{A,E}$ ) zusammen und stellt bei graphischer Auftragung den Achsenabschnitt der Gerade mit der Steigung  $m = -x/y$  dar. Bei Verwendung von monoanionischen Eluenten wird aus der Steigung  $m$  direkt die effektive Ladung des Analytions erhalten. Abbildung 4.6 zeigt die graphische Darstellung

von Gleichung 4.16 und enthält verschiedene Geradensteigungen, die sich aus der Kombination von unterschiedlich geladenen Analyt- und Elutionen ergeben.



**Abb. 4.6:** Darstellung von Geraden aus Gleichung 4.16.

Durch eine Variation der Eluentkonzentration lässt sich unter Verwendung von Gleichung 4.16 die effektive Ladung von unbekannten Analytionen bestimmen. Auch in dieser Arbeit soll diese Gleichung zur Klärung der Ladungsverhältnisse der untersuchten Spezies beitragen.

Die bisherigen Ausführungen und Gleichungen beziehen sich auf die am Anfang getroffene Einschränkung, dass nur ein Analytion vorhanden ist. Besteht jedoch eine Konkurrenz zwischen zwei Analytionen  $A^{x-}$  und  $B^{z-}$  um Austauschplätze an den funktionellen Gruppen, so ergibt sich folgender Selektivitätskoeffizient  $K_{A,B}$ :

$$(4.17) \quad K_{A,B} = \frac{[A_S^{x-}]^z \cdot [B_M^{z-}]^x}{[A_M^{x-}]^z \cdot [B_S^{z-}]^x}$$

Substitutions- und Umformungsschritte führen zu folgender logarithmierten Gleichung für den Selektivitätsfaktor  $\alpha_{A,B}$ :

$$(4.18) \quad \log \alpha_{A,B} = \frac{1}{z} \log K_{A,B} + \frac{x-z}{z} \cdot \log \frac{k'_B \cdot V_M}{V_S}$$

Tragen beide Analytionen die gleiche Ladung ( $x = z$ ), so vereinfacht sich die Gleichung 4.18 zu:

$$(4.19) \quad \log \alpha_{A,B} = \frac{1}{z} \cdot \log K_{A,B}$$

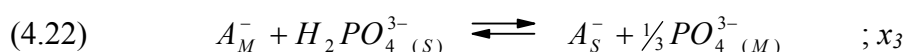
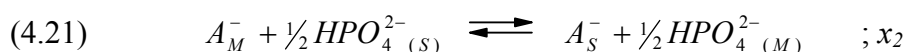
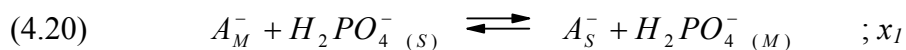
Bei zwei gleichgeladenen Analytionen können für den Selektivitätsfaktor  $\alpha_{A,B}$  folgende Aussagen getroffen werden: Die Selektivität  $\alpha$  hängt nur vom Selektivitätskoeffizienten  $K_{A,B}$  und der Ladung des Analyten ab. Bei konstantem  $K_{A,B}$  ist  $\alpha$  nicht abhängig von der Eluentkonzentration oder der chemischen Beschaffenheit des Eluenten.

Differieren die Ladungen der Analytionen, hängt  $\alpha_{A,B}$  von einem Retentionsfaktor der beiden Analyten ab, wobei beachtet werden muss, dass die Retentionsfaktoren  $k'_A$  und  $k'_B$  nicht unabhängig voneinander sind. In der Praxis lässt sich – entgegen der oben gemachten Aussage – bei Variation der Eluentkonzentration dennoch eine Veränderung der Selektivität  $\alpha_{A,B}$  feststellen, da sich zwei Analyten trotz gleicher Ladung in ihren chemischen Eigenschaften unterscheiden. So führen eine veränderte Polarisierbarkeit und verschieden ausgeprägte Hydrathüllen zu unterschiedlichen Affinitäten zur stationären Phase.

### Retentionsmodell für Eluenten mit mehreren Anionen

Werden bei Trennungen beispielsweise Carbonat/Hydrogencarbonat-Mischungen oder mehrprotonige Säuren (Phosphorsäure) als mobile Phase verwendet, so liegen mehrere eluierende Spezies vor, deren Dissoziation und Gleichgewichtslage oft stark vom pH-Wert abhängig ist. Bei solchen Gleichgewichten und selbst bei einer Mischung von Elutionen, die nicht an Säure-Base-Gleichgewichten beteiligt sind, kann der Zusammenhang zwischen dem Retentionsfaktor  $k'$  und der Eluentkonzentration  $[E^-]$  nicht mit der abgeleiteten Gleichung 4.16 hergestellt werden.

In der Literatur werden mehrere polyanionische Eluentmodelle beschrieben, die an dieser Stelle kurz vorgestellt werden sollen. Wird beispielsweise ein auf Phosphat basierender Eluent betrachtet, so müssen folgende vorhandene Ionen berücksichtigt werden:  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  und  $A^{n-}$ . Zwischen den Elutionen und einem monovalenten Analyten können sich folgende Gleichgewichte ausbilden:



Die Größen  $x_1$ ,  $x_2$  und  $x_3$  stellen die Anteile der jeweiligen Reaktionen an der Retention dar. Durch Addition wird die Gesamtretention erhalten, die Eins ergibt:

$$(4.23) \quad x_1 + x_2 + x_3 = 1$$

### Modell des dominanten Gleichgewichts

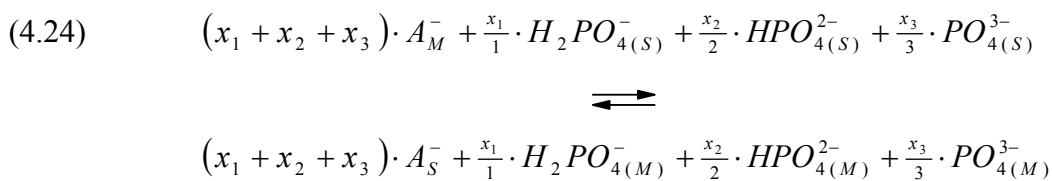
In diesem Modell wird eine herausragende Spezies postuliert, die in einer so hohen Konzentration vorliegt, dass sie andere Spezies in den Schatten stellt [93]. Für das Retentionsmodell ergibt sich als maßgebliche Ladungsspezies diejenige, die vor den anderen dominiert. Im Falle des obigen Phosphat-Beispiels wird  $PO_4^{3-}$  als dominante Spezies angenommen (Gleichung 4.22), da aufgrund der hohen Ladungsdichte das Ion stärker an die stationäre Phase gebunden wird als die beiden anderen Phosphatspezies. In praktischen Versuchen stimmen jedoch nur bei multivalenten Analyten die Modellannahmen überein [94].

### Modell der effektiven Ladung

Unter Berücksichtigung des vorliegenden pH-Wertes wird aus den Molenbrüchen der vorhandenen Spezies die effektive Ladung berechnet [95,96,97]. Mit der erhaltenen Ladung und den jeweiligen Konzentrationen lässt sich eine der Gleichung 4.16 analoge Beziehung aufstellen. Allerdings dürfen die Selektivitäten der Eluent-Spezies bezüglich des Analytions  $A^-$  nicht zu sehr differieren. Vor allem bei monovalenten Analytionen lässt sich das Modell sinnvoll anwenden [94].

### Modell der vielfachen Eluentspezies

Leiten sich – wie im Beispiel Phosphateluents – die verschiedenen Spezies chemisch voneinander ab, bewährt sich das Modell der vielfachen Eluentspezies am besten [98,99]. Aus den drei Phosphat-Gleichgewichten mit dem Analytion (Gleichungen 4.20 – 4.22) lässt sich ein globales Gleichgewicht auf der Trennsäule formulieren:



Die Gleichgewichtskonstante  $K_{A,P}$  lässt sich unter Berücksichtigung von Gleichung 4.23 und unter Vernachlässigung der Aktivitäten für den Austauschprozess folgendermaßen definieren:

$$(4.25) \quad K_{A,P} = \frac{[A_S^-] \cdot [H_2PO_{4(M)}^-]^{x_1/1} \cdot [HPO_{4(M)}^{2-}]^{x_2/2} \cdot [PO_{4(M)}^{3-}]^{x_3/3}}{[A_M^-] \cdot [H_2PO_{4(S)}^-]^{x_1/1} \cdot [HPO_{4(S)}^{2-}]^{x_2/2} \cdot [PO_{4(S)}^{3-}]^{x_3/3}}$$

Analog zu dem Retentionsmodell für einwertige Eluentanionen wird nach mathematischen Umformungen als Ergebnis in logarithmischer Form die weiter vereinfachte Gleichung 4.26 erhalten:

$$(4.26) \quad \log k'_A = C_{\text{konst}} - \left( \frac{x_1}{1} + \frac{x_2}{2} + \frac{x_3}{3} \right) \cdot \log C_p$$

mit  $C_p = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$

Während  $C_p$  die Summe der enthaltenen Eluentspezies wiedergibt, stellt  $C_{\text{konst}}$  analog zu Gleichung 4.16 den Achsenabschnitt dar und enthält Größen wie Phasenvolumenverhältnis, Austauschkapazität und Gleichgewichtskonstante.

Im Falle von unabhängigen Eluentspezies (z.B. Perchlorat und Phosphat) sei auf ein von *Janoš et al.* entwickeltes Modell verwiesen [100].

## 4.5 Detektoren in der Ionenchromatographie

### Allgemeine Anforderungen

In der Ionenchromatographie müssen Detektoren, wie bei allen anderen Analysenmethoden auch, gewisse Voraussetzungen erfüllen [101]. Hierunter fällt beispielsweise die Nachweisgrenze, welche als ein wichtiges Kriterium für die Leistungsfähigkeit angesehen wird. Zusätzlich ist für quantitative Fragestellungen ein weiter linearer Messbereich über möglichst mehrere Dekaden erwünscht (dadurch können Verdünnungsschritte entfallen, was eine Zeitersparnis darstellt und zur Fehlervermeidung beiträgt).

Bei flüssigchromatographischen Trennungen muss die Kompatibilität des Detektors mit der mobilen Phase berücksichtigt werden (z.B. Eigenleitfähigkeit des Eluenten bei Leitfähigkeitsdetektion). Weiterhin können bei Gradientenelution mit vielen Detektoren (z.B. Brechungsindexdetektion) Probleme auftreten, da sich die Basislinie sehr stark verändert und nicht mehr auswertbar ist. Bei photometrischer Detektion von organischen Molekülen im UV-Bereich kann beispielsweise kein Nitrateluent eingesetzt werden, da er in diesem Wellenlängenbereich schon eine hohe Eigenabsorption besitzt.

Ein weiteres Qualitätskriterium stellt die Selektivität des Detektors dar. Zu hochselektiven Detektoren zählen massenspektrometrische Verfahren oder die Ausnutzung der Chemilumineszenz von Verbindungen, während Brechungsindex-, Leitfähigkeits- und UV-Detektoren den klassischen Bulk-Detektoren zugeordnet werden können. Allgemein ist ein

selektiver Detektor bei komplexen Proben oder schlechter chromatographischer Trennleistung von Vorteil.

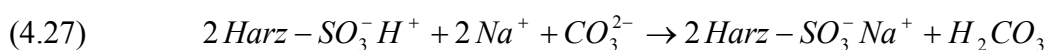
Soll ein Detektor für verschiedene analytische Fragestellungen eingesetzt werden können, muss er eine gewisse Flexibilität besitzen. Beispielsweise stellen UV-VIS-Detektoren mit variabler Wellenlängeneinstellung für derivatisierbare Analyten flexible und zugleich selektive Detektoren dar. Zuletzt seien noch die Robustheit (geringe Störanfälligkeit) und der Preis (Anschaffungskosten und Betriebskosten) genannt, die ebenfalls eine wichtige Rolle spielen.

Für ionenchromatographische Trennungen stehen verschiedene Detektionsarten zur Auswahl. Die Entscheidung, welche Methode zum Einsatz kommt, hängt letztlich von verschiedenen Randbedingungen ab.

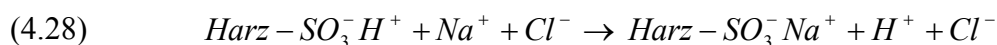
### Elektrochemische Methoden

Die Leitfähigkeitsdetektion ist in der Ionenanalytik eine oft benutzte Detektionsmethode [102]. Es handelt sich um einen unselektiven Detektor, der durch seinen einfachen Aufbau nur geringe Kosten verursacht und eine hohe Lebensdauer und Robustheit aufweist. Die mobile Phase fließt zwischen zwei Platinblechen, an denen eine Wechselspannung anliegt. Durch sich ändernde Ionenkonzentrationen im Eluentenstrom ändert sich der Widerstand  $R$  (oder reziprok betrachtet die Leitfähigkeit  $G = 1/R$ ) der Lösung und aufgrund des OHM'schen Gesetzes  $U = R \cdot I$  bei konstanter Spannung der detektierte Stromfluss. Als problematischer Parameter in der Leitfähigkeitsdetektion muss die oft sehr hohe Eigenleitfähigkeit des Eluenten angeführt werden. Durch eine zu hohe Basislinie können die um Größenordnungen kleineren Analytkonzentrationen oft nicht mehr nachgewiesen werden. Als Lösung des Problems kann auf Eluenten zurückgegriffen werden, die eine relativ geringe Eigenleitfähigkeit aufweisen (z.B. Hydroxybezoessäure oder Phthalsäure-Eluent) oder nur in geringen Konzentrationen zum Einsatz kommen.

Eine Alternative dazu stellt die Suppressortechnik dar. Durch den Einsatz dieser Methode wird eine deutliche Verbesserung der Nachweisgrenze aufgrund einer Verringerung oder Ausschaltung der Eigenleitfähigkeit des Eluenten erreicht. In der Suppressorzelle, die sich zwischen der Trennsäule und dem Leitfähigkeitsdetektor befindet, laufen folgende Vorgänge ab, die für das Beispiel Natriumcarbonat-Eluent erläutert werden sollen:



Neben der Entfernung von gut leitenden Natriumionen bzw. der Umwandlung von Carbonationen zum neutralen  $\text{H}_2\text{CO}_2$ -Molekül werden zusätzlich die Analyt-Anionen in ihre korrespondierende Säure überführt, die eine gute Leitfähigkeit besitzt:

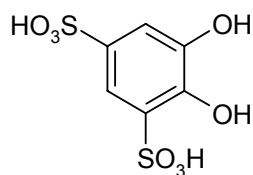


Durch Substitution des Natriumions gegen ein Proton erhöht sich das Detektorsignal aufgrund der viel höheren Äquivalenzleitfähigkeit deutlich. Bei der technischen Ausführung eines Suppressors muss eine Regenerierung mit Säure möglich sein, da die Protonen-Kapazität des Austauschermaterials bei Benutzung verbraucht wird.

Neben der Leitfähigkeitsdetektion können weitere elektrochemische Methoden Verwendung finden: Amperometrie, Voltammetrie und Coulometrie. Besitzen Analyte die Möglichkeit, an RedOx-Reaktionen teilnehmen zu können, sind sie mit den genannten drei Methoden detektierbar. Zu den möglichen Analyten zählen auch viele organische Moleküle mit funktionellen Gruppen.

### Spektroskopische Methoden

Neben den eben genannten elektrochemischen Detektoren bilden spektroskopische Detektionsverfahren eine zweite wichtige Gruppe. Da jedoch die meisten Anionen keine oder eine zu geringe UV-Vis-Absorption aufweisen, sind sie für eine direkte Detektion nicht geeignet. Durch direkte Detektion können Nitrat, Bromid und Iodid im UV-Bereich bestimmt werden. Bei dem Verfahren der indirekten Detektion werden Eluente verwendet, die bereits eine Eigenabsorption aufweisen (z.B. Chromat), wobei für die Analyte im Chromatogramm negative Signale erhalten werden. Für Kationen kann meistens auch keine direkte photometrische Bestimmung angewendet werden. In diesen Fällen bietet sich die Möglichkeit einer Nachsäulenderivatisierung mit einem Komplexbildner an. Als Beispiel sei hier der Farbstoff Tiron (Brenzkatechin-3,5-disulfonsäure, Abbildung 4.7) genannt, der in der Aluminiumanalytik zur photometrischen Detektion zum Einsatz kommt.



**Abb. 4.7:** Struktur des Derivatisierungsreagenzes Tiron.



Bei einem günstigen pH-Wert von 6,7 bilden drei Äquivalente Tiron mit einem  $\text{Al}^{3+}$ -Ion den Komplex  $[\text{Al}(\text{Tiron})_3]^{3-}$ , der eine Stabilitätskonstante von etwa  $\log K = 14,04$  aufweist. Die UV-Detektion findet bei 310 nm statt [103]. Sie ist unter den genannten pH-Bedingungen für Aluminium spezifisch, da andere störende Kationen ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Fe}^{2+}$ ) erst bei niedrigeren pH-Werten stabile Komplexe bilden. Selbst bei einem 100fachen Überschuss an Störionen bleibt das Reagenz noch auf Aluminium spezifisch. In Kapitel 13 wird ausführlich auf die Möglichkeiten und die Grenzen der Tiron-Detektion eingegangen.

Da sich jeder Analyt physikalisch vom Eluenten unterscheidet, kann der Brechungsindex als universelle Detektionsmethode verwendet werden. Jedoch darf die große Abhängigkeit des Brechungsindex von der Temperatur nicht außer Acht gelassen werden. Aufgrund dieser Einflussgröße, einer bescheidenen Empfindlichkeit und der Tatsache, dass keine Gradientenelution zur Anwendung kommen kann, schränkt sich der Anwendungsbereich der Methode ein.

### Kopplungstechniken

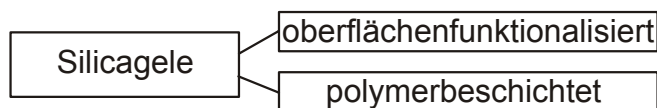
Unter einer Kopplungstechnik wird die Verbindung des chromatographischen Systems mit einer eigenständigen Analysenmethode verstanden, wobei es sich zumeist um ein spektrometrisches Verfahren handelt [104]. Während im Bereich der Gaschromatographie die Kopplung mit einem Massenspektrometer als Detektor weit verbreitet ist (GC-MS), lassen sich mit HPLC-Systemen analoge Kopplungen nur unter größerem technischen Aufwand realisieren. Für HPLC-Systeme existieren Kopplungen mit der Massenspektroskopie (LC-MS), der IR-Spektroskopie (LC-FT-IR) und der Kernresonanzspektroskopie (LC-NMR), mit denen organische Verbindungen nachgewiesen werden können. Atomspektrometrische und massenspektrometrische Verfahren unter Verwendung eines induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-AES und ICP-MS) finden in der Ionenchromatographie Anwendung. Die beiden Detektorsysteme zeichnen sich durch eine hohe Elementspezifität und Empfindlichkeit aus, haben jedoch hohe Anschaffungs- und Betriebskosten.

Auf den prinzipiellen Aufbau, die Funktionsweise und verschiedene Qualitätskriterien eines ICP-AES-Detektors wird in Kapitel 5 näher eingegangen.

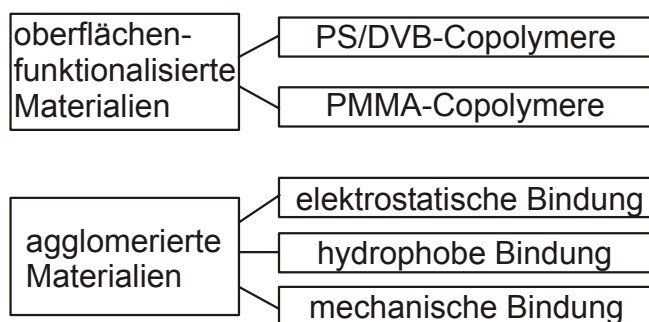
## 4.6 Stationäre Phasen in der Anionenchromatographie

Zwei Grundvoraussetzungen müssen Materialien erfüllen, die für die Ionenchromatographie eingesetzt werden sollen: Zum einen müssen sie eine genügend große mechanische Stabilität aufweisen, um die Hochdrucktechnik voll ausnutzen zu können. Das zweite Merkmal stellt die geladene funktionelle Gruppe auf der Oberfläche dar, die eine Wechselwirkung mit den Ionen in der mobilen Phase ermöglicht. In der Regel finden entweder Anionen- oder Kationenaustauscher Anwendung; amphotere Materialien sind weniger gebräuchlich [101]. In Abbildung 4.8 werden die gebräuchlichsten Trägermaterialien der stationären Phasen in der Ionenchromatographie wiedergegeben.

### Anorganisches Trägermaterial

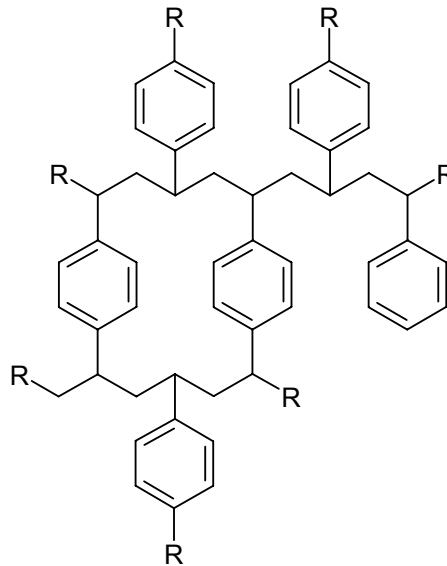


### Trägermaterial auf Polymerbasis



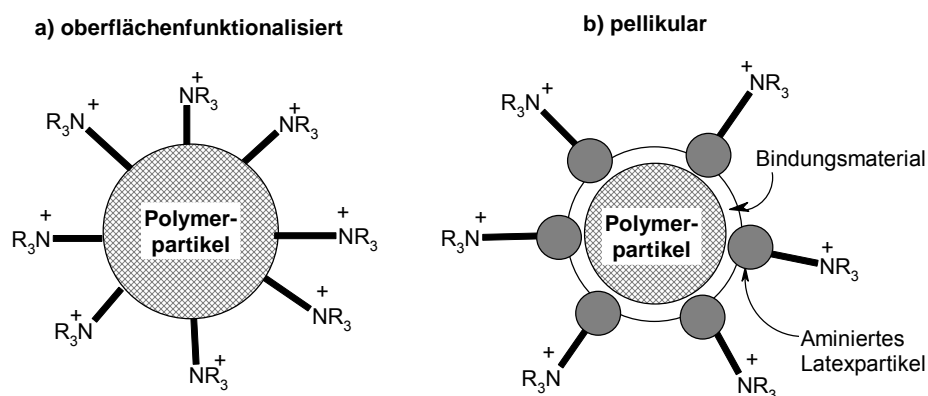
**Abb. 4.8:** Gebräuchliche stationäre Phasen in der IC [94].

Trägermaterialien auf Basis von Silicagel weisen zwar eine sehr gute mechanische Stabilität auf, können jedoch nur in einem pH-Bereich zwischen 2 und 7 eingesetzt werden, da im stark Sauren und Basischen die Materialien chemisch zerstört werden. Als stationäre Phasen werden heute oft organische Materialien eingesetzt, die eine ausreichende Druckstabilität aufweisen. Darunter fallen Grundgerüstmaterialien, die auf Basis von Divinylbenzol-Methylmethacrylat-Copolymeren (DVB-PMMA) oder Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymeren (PS-DVB) aufgebaut sind und im gesamten pH-Bereich eingesetzt werden können (siehe Abb. 4.9).



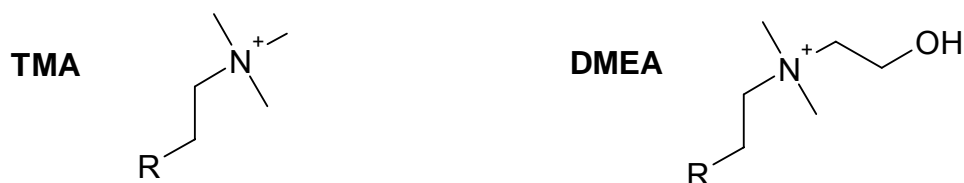
**Abb. 4.9:** PS-DVB-Polymernetzwerk als Grundgerüst einer stationären Phase in der IC.

Über die Art, wie die funktionellen Gruppen auf dem Polymerträger gebunden sind, werden die stationären Phasen in oberflächenfunktionalisierte und pellikulare Materialien eingeteilt. Abbildung 4.10 zeigt schematisch den Aufbau eines Anionenaustauschers. Während bei oberflächenfunktionalisierten Materialien durch chemische Reaktionen die funktionellen Gruppen direkt mit dem Trägermaterial verbunden werden, sind pellikulare Materialien anders aufgebaut: Auf einem ca. 5 µm bis 25 µm großen Grundkörper werden durch verschiedene Wechselwirkungen (elektrostatisch, hydrophob, mechanisch) sehr viele kleine Partikel (einige 100 nm groß) gebunden, die die funktionellen Gruppen tragen. Als Vorteil von pellikularen Materialien kann eine erhöhte chromatographische Effizienz genannt werden, da die funktionellen Gruppen weiter vom Basismaterial entfernt sind. Nachteilig ist jedoch eine geringere chemische Stabilität im Vergleich zu oberflächenfunktionalisierten Materialien [105].



**Abb. 4.10:** Prinzipieller Aufbau von Austauscherpolymerpartikel: oberflächenfunktionalisiert und pellikular.

Als Ionenaustauscher kommen fest am Trägermaterial gebundene funktionelle Gruppen mit einer Ladung in Frage. Bei Kationenaustauschern sind als Beispiele die schwach sauren  $-\text{COOH}$  und  $-\text{OPO}_3\text{H}_2$  und die stark sauren  $-\text{SO}_3\text{H}$  Reste zu nennen. Auf der Seite der Anionenaustauscher reicht die Spanne von schwach basischen primären Aminen bis zu stark basischen quartären Ammoniumverbindungen als funktionelle Gruppen. Die fast ausschließlich auf Stickstoff basierenden funktionellen Gruppen zeichnen sich durch ihre chemische Stabilität und ihre große chemische Strukturvielfalt aus. Zwei Variationen der Alkylreste am positiv geladenen Stickstoff sollen aus der Vielzahl der Möglichkeiten herausgegriffen werden (Abbildung 4.11), da sie wichtige Gruppen für die Anionenchromatographie darstellen.



**Abb. 4.11:** Wichtige Austauschergruppen in der Anionenchromatographie.

Funktionelle Gruppen auf Trimethylamin (TMA) basierend werden auch als Typ I, solche auf Dimethylethanolamin (DMEA) als Typ II bezeichnet.

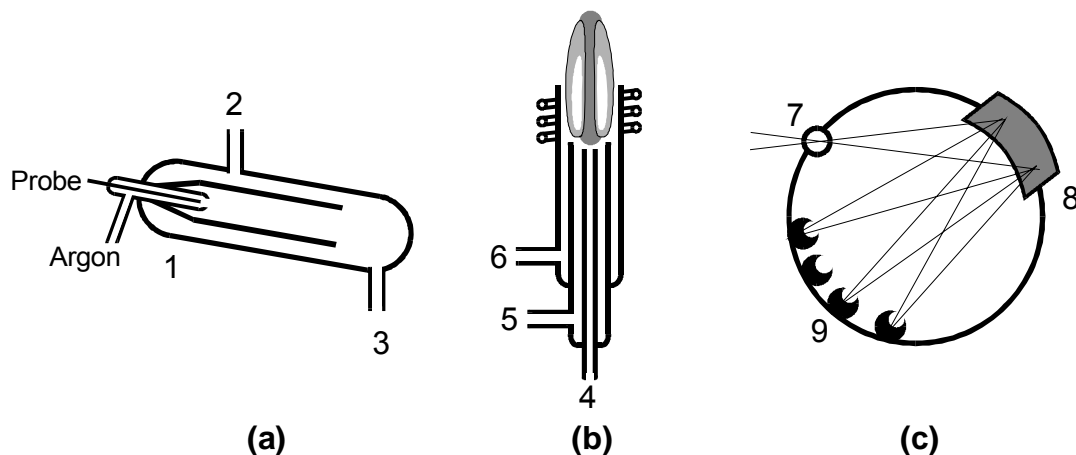
Neben der chemischen Beschaffenheit der funktionellen Gruppe hat auch die Kapazität (Belegungsdichte) der stationären Phase eine große Bedeutung, da sie direkten Einfluss auf das Retentionsverhalten der Analytionen nimmt. Sie ist definiert als die Zahl der Ionenaustauschergruppen pro Gewichtseinheit des Packungsmaterials und wird üblicherweise in Milliequivalent pro Gramm Austauscherharz angegeben [106].

## 5 Verwendete Detektionsarten

Bei der Atomemissionsspektroskopie werden die Elektronen von Atomen thermisch in höhere Energieniveaus angeregt und emittieren beim Übergang in ihren Grundzustand elektromagnetische Strahlung mit definierten Wellenlängen. Die Wellenlänge des beobachteten Lichtes ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Grund- und dem angeregten Energieniveau, auf dem sich das angeregte Elektron befindet und ist elementspezifisch. Die Emissionslinien erstrecken sich zwischen ungefähr 150 nm bis 800 nm, was den UV-VIS- und den nahen IR-Bereich abdeckt. Als Anregungsquellen stehen Flammen, Funken- oder Glimmentladungen und verschiedene Plasmatechniken zur Verfügung. Vor allem das induktiv gekoppelte Argonplasma (ICP) stellt in der Atomemissionsspektroskopie eine wichtige Anregungsquelle dar. Das ICP-AES als empfindliche und selektive Detektionsmethode wurde in dieser Arbeit hauptsächlich verwendet, weshalb auf diese Methode im Folgenden eingegangen werden soll.

### 5.1 Instrumenteller Aufbau eines ICP-AES

Die drei wesentlichen Baugruppen eines ICP-AES sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Da es jedoch diverse technische Umsetzungen von Vernebelungskammern (a) und dispersiven Elementen (c) gibt, gelten die Abbildungen nur für jeweils eine Ausführungsform.



**Abb. 5.1:** Schematischer Aufbau von Vernebelungskammer (a), Plasmafackel (b) und dem Monochromator-Detektor-System (c) eines ICP-AES.

Der genauere Aufbau eines ICP-AES, die Funktionsweise und technische Alternativen werden in den folgenden Unterpunkten besprochen. Darüber hinaus können weitergehende

Informationen über das ICP-AES dem Buch ‚Elementanalytik‘ von *Kläntschi* et al. [32] entnommen werden.

### **Vernebelungssystem**

Die meisten Verbindungen, die mit dem ICP-AES untersucht werden, liegen nicht gasförmig, sondern in fester oder gelöster Form vor. In das Plasma wird eine Lösung (eventuell durch Aufschluss eines Feststoffes) am besten in Form eines Aerosols zugeführt, was die Aufgabe diverser Zerstäubersysteme ist. Die wichtigsten Kriterien zur Beurteilung eines Zerstäubers sind die Stabilität der Aerosolproduktion, die Größenverteilung der Tröpfchen, die Transportausbeute und die Auswaschzeiten. Bei einem Einsatz von Kapillaren im Zerstäubersystem ist der Salzgehalt der Analytlösung von Bedeutung, da er zu Verstopfungen führen kann.

In dem in Abbildung 5.1-a gezeigten pneumatischen Zerstäuber wird an einer Rohrverjüngung (1) durch schnell vorbeiströmendes Argon ein Unterdruck erzeugt, der die Analytlösung aus einer Kapillare mitreißt und einen Teil davon in kleinere Tröpfchen verwandelt. Die Transportausbeute bei solchen Zerstäubern liegt bei 1% bis 2% und das Aerosol verlässt mit dem Transportgas über den Ausgang (2) das System. Der größte Teil der eingebrachten Lösung besteht aus zu großen Tropfen, die über den Ausgang (3) in einen Abfallbehälter geleitet werden. Alternativ zu pneumatischen Ausführungsformen existieren auch Systeme, die unter Einsatz von Ultraschall eine Vernebelung der Lösung erzielen. Durch Kontakt der Lösung mit einem im MHz-Bereich schwingenden Kristall entsteht ein feines Aerosol. Aufgrund der bis zu 10fach höheren Transportausbeute wird eine deutlich bessere Nachweisgrenze erreicht. Da bei dieser Methode jedoch auch eine Überladung des Plasmas durch mehr Lösungsmiteleintrag auftreten kann, wird eine Aerosoltrocknung notwendig, die jedoch zu längeren Verweilzeiten im Zerstäubersystem führt und die Auswaschzeiten im Vergleich zu pneumatischen Systemen verlängert.

### **Plasmafackel**

Unter einem Plasma wird ein heißes leuchtendes Gas verstanden, das aus einem Gemisch von Atomen, Ionen und Elektronen besteht. Zur Zündung des Plasmas wird über einen Hochspannungsfunken eine Anfangsionisation erreicht. Die gebildeten Ionen und Elektronen werden über ein anliegendes elektromagnetisches Wechselfeld stark beschleunigt und regen durch weitere Elektronenstoßprozesse zusätzliche Argonatome an. Das Leuchten des Plasmas wird durch die negativen und positiven Ladungsträger hervorgerufen, die beschleunigt oder abgebremst werden. Zusätzlich wird bei der

Rekombination von Ladungsträgern freiwerdende Energie in Form von polychromatischer Strahlung abgegeben [32].

In Abbildung 5.1-b wird der Aufbau einer Plasmafackel gezeigt, die über ein elektromagnetisches Wechselfeld mittels einer Spule die notwendige Energie auf das durchströmende Argongas überträgt. Die Fackel ist aus drei ineinander geschachtelten Quarzglasrohren aufgebaut, um die am Ende eine Kupferspule gewickelt ist. Durch das innere Rohr (4) wird das Probenaerosol ins Plasma transportiert, das mittlere Rohr (5) dient unter anderem der Ausbildung der Plasmaflamme und über das äußere Rohr (6) wird ein Kühlgasstrom mit großer Geschwindigkeit geleitet, um ein Schmelzen des Quarzglases bei Plasmatemperaturen von ca. 7000 K zu verhindern.

### **Dispersives System und Strahlungsdetektor**

Durch das hohe Eigenleuchten des Plasmas und der Vielzahl der vorhandenen Emissionslinien stellt die Verwendung eines dispersiven Systems für selektive Analysen eine zwingende Notwendigkeit dar. Für diese Aufgabe wird ein Spektrometer verwendet, das die auftretenden Photonen nach ihrer Wellenlänge trennt. Es muss so aufgebaut sein, dass möglichst viel Licht aus dem Plasma erfasst und eine hohe spektrale Auflösung erreicht wird. Da im Plasma sämtliche Elemente gleichzeitig angeregt werden, besteht prinzipiell die Möglichkeit alle interessierenden Linien gleichzeitig zu detektieren. Technisch wird durch unterschiedliche Anordnungen von dispersiven Elementen (Gitter, Prisma) und dem Einsatz verschiedener Strahlungsdetektoren (Photomultiplier, Halbleiterzellen, Flächendetektoren) die Möglichkeit für zeitgleiche Mehrfachbestimmungen realisiert. Grundsätzlich muss zwischen sequentieller und simultaner Messtechnik unterschieden werden. Sequentiell arbeiten Geräte, wenn sie durch mechanisches Verstellen des Gitters oder des Detektors einen Wellenlängenbereich abfahren (z.B. in einer CZERNY-TURNER-Anordnung). Auf diese Weise ist jede beliebige Emissionslinie mit dem benachbarten Untergrundspektrum zugänglich. Nachteilig wirkt sich die deutliche Erhöhung der Messzeit der sequentiellen Methoden aus. Wird über eine PASCHEN-RUNGE-Anordnung (Abbildung 5.1-c) das durch einen Spalt (7) eintretende Licht auf ein konkaves Gitter (8) gebracht, fokussiert sich das nach Wellenlängen aufgetrennte Licht auf dem ROWLAND-Kreis. Auf dem ROWLAND-Kreis können mehrere Photomultiplier (9) angebracht sein, wodurch eine simultane Aufnahme der Emissionslinien ermöglicht wird. Aus technischen Gründen (Platzmangel für Photomultiplier auf dem ROWLAND-Kreis) kann bei einer solchen Simultanbestimmung

nur eine begrenzte Anzahl von Emissionslinien (ca. 40-60) aufgenommen werden. Durch Entwicklungen auf dem Gebiet der Halbleiterflächendetektoren werden die Vor- und Nachteile von sequentiellen und simultanen Analysemethoden relativiert, da die Technik der ECHELLE-Spektrometer in Kombination mit lichtempfindlichen Flächenchips neue Möglichkeiten eröffnet [32]. Für die erforderliche zweidimensionale Wellenlängenauftrennung werden ein Gitter und ein Prisma kombiniert. Die schon früher mit photographischem Film eingesetzte Technik gewinnt heute durch die hohe Qualität der Halbleiterchips und durch eine leistungsfähige Datenverarbeitung immer mehr an Bedeutung. Mit Geräten, die ein ECHELLE-Gitter mit einem Halbleiterdetektor kombinieren, können mehrere tausend Linien inklusive der benachbarten Untergrundstrahlung simultan erfasst werden.

## 5.2 Atomanregung

Wie bereits beschrieben, wird aus der Lösung mit einem Zerstäubersystem ein feines Aerosol erhalten, das ins Plasma transportiert wird. Der nächste Schritt ist die Verdampfung des Lösungsmittels, wobei die Zeit, die dieser Prozess benötigt, von der Tröpfchengröße im Aerosol abhängt. Ionische Verbindungen liegen nun mit ihrem Gegenion in trockener Form vor und gehen nach Verflüssigung in den Gaszustand über. Durch die hohe Temperatur werden die Verbindungen in einem nächsten Schritt atomisiert. Bei den gasförmig vorliegenden Atomen können durch Energiezufuhr Elektronen in höhere Energieniveaus angeregt oder gänzlich entfernt werden. Während sich bei der erstgenannten Möglichkeit durch Zurückfallen der Elektronen in den Grundzustand und Aussenden von elektromagnetischer Strahlung wieder Atome bilden, liegen nach dem Entfernen von Elektronen zunächst Ionen vor. Der Grad der Anregung hängt von der Umgebungstemperatur und den jeweiligen Energieniveaus ab und lässt sich über die BOLTZMANN-Verteilung beschreiben. Je höher die Temperatur gewählt wird, umso größer wird die Zahl von Atomen im angeregten Zustand. Gleichzeitig nimmt, dank der hohen Plasmatemperatur, auch die Anregungsenergie zu, was eine notwendige Voraussetzung für eine Anregung von Elementen im UV-Bereich ist. Ein Vergleich zwischen einer Lachgas-Acetylen-Flamme (3000 K) und einem Argon-Plasma (7000 K) zeigt eindrucksvoll die Auswirkungen auf das Verhältnis von Elektronen im Grundzustand  $n_0$  und im angeregten Zustand  $n_I$ : Während das leicht im VIS-Bereich (589 nm) anregbare Na-Atom bei 3000 K  $n_I/n_0 \approx 10^{-4}$  und bei 7000 K  $n_I/n_0 \approx 10^{-2}$  als Teilchendichteverhältnis



aufweist, zeigt sich für eine Emissionslinie des Zinks im UV-Bereich eine viel drastischere Abhängigkeit von der Anregungstemperatur: Hier sind bei 3000 K nur  $n_1/n_0 \approx 10^{-9}$  der vorhandenen Atome im angeregten Zustand, bei 7000 K jedoch bereits  $n_1/n_0 \approx 10^{-4}$  [32].

## 6 Aufgabenstellung und allgemeine Hinweise zur verwendeten Kopplung

In den vorangegangenen Kapiteln wurde auf die Komplexchemie des Aluminiums allgemein eingegangen und es wurden verschiedene instrumentelle analytische Techniken vorgestellt. Nun sollen die Ergebnisse dieser Arbeit zur Speziesanalytik von Aluminium-Carbonsäure-Komplexen folgen. Nachdem in einer kurzen Aufgabenstellung das bearbeitete Themengebiet präsentiert und in Bezug auf bereits durchgeführte Arbeiten positioniert wird, folgt daran anschließend ein allgemein gehaltener Teil, in dem instrumentelle Parameter des Kopplungsaufbaus beschrieben werden.

### 6.1 Aufgabenstellung

Eine wesentliche Motivation zur Durchführung dieser Arbeit darf in der Fortführung der Untersuchungen an Aluminium-Carbonsäure-Systemen mittels Anionenchromatographie und anschließender elementselektiver Al-Detektion gesehen werden. Von *G. Borrmann* [107] und *M. Busch* [7] wurde die hier verwendete Kopplungstechnik bereits zur Speziesanalyse von Al-Citrat-, Al-Oxalat- und Al-Succinat-Modellen in ihren Dissertationen angewendet. Neben pH- und Ligandkonzentrationsexperimenten der Modelllösungen wurden auch die Auswirkungen des Temperatureinflusses und der Trennsäulendimension auf das detektierte Speziesbild untersucht. Anknüpfend an diese Arbeiten war es in der Diplomarbeit von *O. Happel* [8] ein Hauptanliegen, die bereits bei *Busch* gefundenen Speziessignale in den Chromatogrammen definierten Komplexanionen zuzuordnen. Ermöglicht wurde diese Zuordnung über kristalline Aluminium-Citrat-Spezies, die nach ihrem Auflösen in der Ionenchromatographie als Standards dienen können. Aufgrund des begrenzten Zeitrahmens war es in der Diplomarbeit nicht möglich, nähere chromatographische Untersuchungen an neu publizierten Kristallspezies durchzuführen. Aus diesem Grund erscheint es zunächst wichtig – anknüpfend an die begonnenen Arbeiten während der Diplomarbeit – die kristallographisch beschriebenen Aluminium-Citrat-Spezies mit dem aufgebauten Trennsystem eingehend zu untersuchen (Kapitel 7).

Das Vorhandensein sehr unterschiedlicher Komplexladungen in den Speziesgemischen führt unter isokratischen Elutionsbedingungen zu Trennproblemen. Mit Hilfe der Gradientenelution ist es möglich, auch komplizierte Speziesgemische mit befriedigender

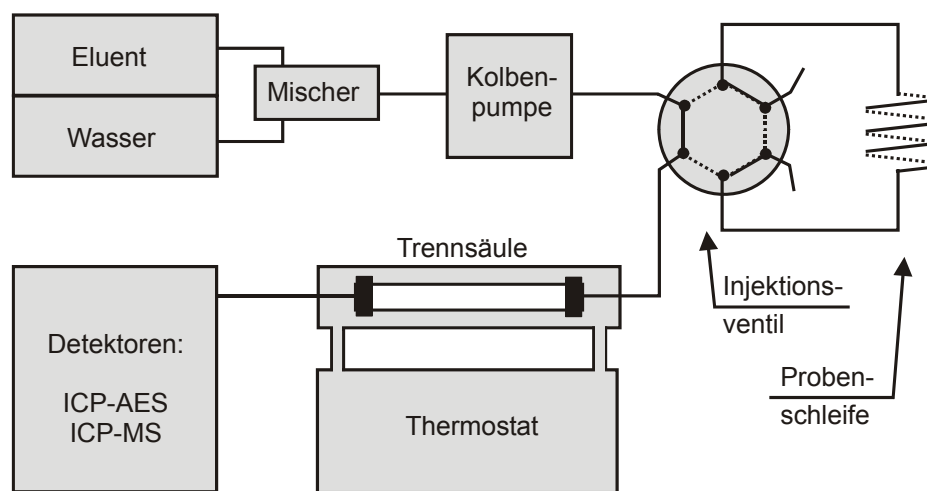
Auflösung und in angemessener Zeit trennen zu können. Die Optimierung und Etablierung der Gradiententechnik als zusätzliches Tool in der Speziesanalyse unterschiedlich geladener Komplexanionen stellt eine wichtige methodische Weiterentwicklung dar, auf die in diesem Kontext erstmals eingegangen werden soll. Zur Erhöhung des Informationsgehaltes einer chromatographischen Trennung kann eine Simultandetektion des Metalls und des Kohlenstoffs aus dem Liganden genutzt werden, wobei sich aus den beiden Datensätzen Aussagen zur Stöchiometrie der detektierten Spezies treffen lassen sollten. Es ist daher zu überprüfen, inwieweit sich der ICP-AES-Detektor oder der ICP-MS-Detektor zur Lösung dieser analytischen Fragestellung nutzen lässt (Kapitel 9). Bei *M. Busch* wurden auch kationische Spezies chromatographisch getrennt. Zur Detektion des Aluminiums wurde als Nachsäulenderivatisierungsreagenz dabei das UV-aktive Tiron gewählt. Anknüpfend an diese Arbeiten soll untersucht werden, inwieweit sich Tiron auch zur Detektion anionischer Aluminium-Carbonsäure-Spezies mittels Nachsäulenderivatisierung eignet. Wird Tiron als ein UV-aktiver Konkurrentligand für Al-Carbonsäurekomplexe angesehen, so besteht auch die Möglichkeit, durch photometrische Messungen zu thermodynamischen und kinetischen Daten zu gelangen. Die Einschränkungen und Möglichkeiten für diesen Liganden sollen daher näher betrachtet werden (Kapitel 13).

Bereits während der Diplomarbeit von *O. Happel* wurden weitere Ligandsysteme für Aluminiumionen untersucht. Die erzielten Ergebnisse können als erste Einblicke in neue Speziessysteme angesehen werden. Als Weiterführung ist es ein Hauptanliegen dieser Arbeit, die vorgestellte Analysenmethode auch auf andere Carbonsäurespezies anzuwenden. Im Besonderen ist an dieser Stelle die Äpfelsäure zu nennen, die mit Aluminiumionen bereits in Chromatogrammen der Diplomarbeit unter isokratischen Bedingungen mehrere anionische Komplexe zeigte. Da in der Literatur bislang keine kristallographischen Daten zu Aluminium-Malat-Komplexen vorliegen, soll parallel zur chromatographischen Untersuchung des Speziessystems mit Kristallisationsexperimenten versucht werden, definierte Standards für die Speziesanalytik mit diesem Liganden herzustellen (Kapitel 8 u. 9). Als weitere Hydroxycarbonsäure soll das Komplexierungsverhalten der Tartronsäure auf Aluminiumionen untersucht werden (Kapitel 10). Neben den drei ausführlich untersuchten Liganden Citrat, Malat und Tartronat sollen weitere Carbonsäuren nur kurz Beachtung finden (Kapitel 11). Zur Eignungsprüfung der aufgebauten Speziations-Methode sollen auch andere Metall-Carbonsäure-Systeme

untersucht werden. Für Gallium-, Eisen- und Chrom-Carbonsäure-Modelle als Alternativen zum Aluminium sollen erste Randbedingungen, Stärken und Schwächen der aufgebauten Trennmethode erarbeitet werden.

## 6.2 Generelles zur verwendeten Kopplung

Die in den Kapiteln 7 bis 12 gezeigten Chromatogramme sind mit Hilfe des gleichen experimentellen Aufbaus gemessen worden. In Abb. 6.1 ist ein Kopplungsaufbau der verwendeten Anionenchromatographie mit einem Detektor (ICP-AES und ICP-MS) zu sehen. Es handelt sich dabei um eine IC-Anlage der Firma *Dionex*, deren genaue Typenbezeichnung in Kapitel 15 aufgeführt wird. An dieser Stelle sollen nur wichtige experimentelle Parameter genannt werden, die für die nachfolgenden Messungen bedeutsam sind. Als Detektionssystem kam in dieser Arbeit hauptsächlich das ICP-AES zum Einsatz. Daneben hat sich das ICP-MS bei der simultanen Aufnahme der Al- und C-Spur zur Ermittlung der Komplexstöchiometrie bewährt. Ergänzend wird in Kapitel 13 auch die UV-Vis-Detektion nach Umsetzung des Eluats mit Tiron als Nachsäulenderivatisierungsreagenz verwendet. Da sich dieser experimentelle Aufbau deutlich von dem in Abbildung 6.1 unterscheidet, wird an entsprechender Stelle ein gesondertes Schema gezeigt.



**Abb. 6.1:** Schema des eingesetzten Systems zur chromatographischen Speziesanalyse von anionischen Aluminium-Carbonsäure-Komplexen.

In der nachfolgenden Tabelle 6.1 sind die Daten der verwendeten Parameter und Geräteeinstellungen aufgelistet. Sie gelten als Grundeinstellung für jedes folgende Chromatogramm in den Kapiteln 7 bis 12, solange nicht explizit in der Abbildungsbeschriftung auf eine abweichende Einstellung hingewiesen wird. Im Anschluss an die

Tabelle werden einige erklärende Informationen zu den aufgelisteten Punkten der Tabelle gegeben. Viele dieser Erkenntnisse gründen sich auf Experimenten, die während den Dissertationen von *G. Borrmann* und *M. Busch* und der Diplomarbeit von *O. Happel* gewonnen werden konnten.

**Tabelle 6.1:** Experimentelle Parameter für die anionenchromatographische Bestimmung von Al-Speziesverteilungen in Modellsystemen. Im Kapitel 6.3 werden zu einigen Parametern ergänzende Hinweise gegeben.

Parameter	Einstellung / Wert
Eluent	Ammoniumnitrat, isokratisch oder mit Gradient Konz.-Bereich: 5 bis 100 mmol/L Nitrat pH-Bereich: 3 bis 5, eingestellt mit Ammoniumhydroxid
Probenschleife // Flussrate	100 µL // 1,0 ml/min
Trennsäule	<i>Phenomenex Star-Ion A300</i> , 100 × 4,6 mm ID mit Thermostat auf ca. 2 °C gekühlt
Totzeit des Systems	1,15 min (Zeit des Al <sup>3+</sup> -Ions von Injektion bis zur AES-Detektion)
ICP-AES	Zerstäuber: Cross-Flow Plasmaleistung: 1200 Watt Emissionslinien: Al: 167,08 nm und 176,64 nm C: 193,03 nm Ga: 294,36 nm Cr: 283,56 nm Fe: 259,94 nm Datenrate: 1 Messung pro Sekunde Aufnahmezeiten: 5, 10, 15, 20, 25 und 30 min
ICP-MS	Zerstäuber: Meinhard-Typ Plasmaleistung: 1500 Watt Al-Detektion: auf m/z 27 für 10 ms/Messpunkt C-Detektion: auf m/z 13 für 990 ms/Messpunkt
Modelllösungen	Mischungen aus Aluminiumnitrat und Carbonsäuren Aluminiumgehalt: oft β = 10 mg/L (= 0,37 mmol/L) ≡ 1 eq Carbonsäuren: Äquivalente Teile von 0,2 eq bis 100 eq pH-Werte: pH 2 bis 9, eingestellt mit Ammoniumhydroxid Muster-Modelllösung: 1 eq. Metall + 10 eq. Ligand mit pH 4 Zustand: Lösung befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht
Probenlösung	In dest. Wasser gelöste kristalline Spezies Aluminiumgehalt: variabel (1 mg/L bis 100 mg/L) Zustand: Lösung befindet sich eventuell nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Speziesumbau möglich. Probenkühlung: Eisbad zur Verlangsamung der Umbaukinetik.
Probe aus Mutterlauge	Mit dest. Wasser stark verdünnte Mutterlauge Verdünnungsfaktor: ca. 1 Tropfen auf 10 ml Wasser Zustand: Lösung befindet sich nach dem Verdünnen eventuell nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Speziesumbau daher möglich. Probenkühlung: Eisbad zur Verlangsamung der Umbaukinetik.

### 6.3 Ergänzende Hinweise zu den Daten der Tabelle 6.1

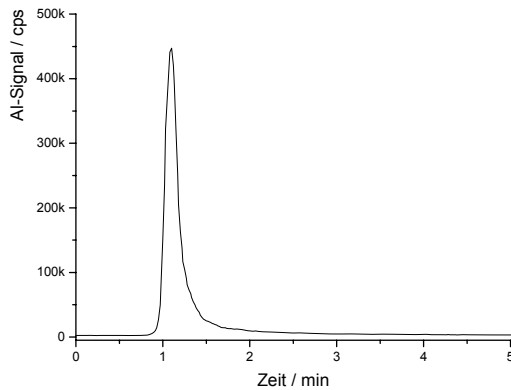
Ergänzend zu den in Tabelle 6.1 präsentierten Einstellungen soll in diesem Abschnitt auf einige Parameter zusätzlich eingegangen werden.

**Zum Eluenten:** Bei der Auswahl des Eluenten müssen bestimmte Randbedingungen berücksichtigt werden, deren Ursachen in der Chromatographie, dem Detektorsystem und in der Al-Speziesanalytik begründet liegen. Eine wesentliche Anforderung an das Elution ist, dass es nicht in Konkurrenz zu den Ligandionen des Aluminiumkomplexes tritt, damit Komplexumbaureaktionen auf der Trennsäule vermieden werden. Speziell bei wenig stabilen Komplexen muss beachtet werden, dass der pH-Wert des Eluenten einen entscheidenden Einfluss auf die Lebensdauer des Komplexes auf der Trennsäule haben kann. Bei tiefem pH-Wert liegen zu viele Protonen vor, die zu einem schnellen Komplexzerfall und zur Bildung von freien Metallkationen führen. Wird im Gegenzug der pH der Lösung zu weit angehoben (neutraler oder alkalischer Bereich), so können freie Metallkationen leicht unlösliche Hydroxide bilden, die sich teilweise auf der Trennsäule ablagern können. Ein solches Verhalten führt zu veränderten Trenneigenschaften und ferner durch Auswascheffekte zu einer Anhebung der Basislinie. Daneben sollte die Elutionskraft in einem sinnvollen Verhältnis zur Konzentration des Eluenten stehen: Zu konzentrierte Lösungen können zu Matrix- oder Zerstäuberproblemen, zu dünne Eluenten können bei ungünstigen Proben zu einem instabilen Trennsystem führen. Weiterhin muss beachtet werden, dass der gewählte Eluent auch mit dem Detektorsystem (ICP-AES oder ICP-MS) kompatibel ist. Zu hohe Salzfrachten können die Plasmaeigenschaften ungünstig beeinflussen bzw. zu erhöhten Ablagerungen führen. Ammoniumnitrat als Eluent zur Speziesanalytik von Metall-Carbonsäure-Komplexen mittels IC-ICP-AES-Kopplung wurde bereits bei *M. Busch* genutzt und hat sich bewährt. Dieser Eluent besitzt in Bezug auf die untersuchten Komplexe eine moderate Elutionskraft und hat den Vorteil, dass er im Plasma vollständig in gasförmige Verbindungen umgewandelt wird, was Ablagerungen unterbindet und im Falle der ICP-MS-Detektion die Verschmutzung des Vakuumbereichs stark verringert. Leider liegt der hauptsächlich verwendete pH 4 des Ammoniumnitrateluenten nicht im Pufferbereich, was zur Folge hat, dass die Eluentherstellung sehr gewissenhaft erfolgen muss und dass bei geringen Eluentkonzentrationen pH-Änderungen nicht ausgeschlossen werden können. Weiterhin ist es mit einem Nitrat-Eluenten nicht möglich, eine zusätzliche UV-Detektion der Carbonsäure-Liganden durchzuführen. Aus diesem Grund wurden während der

Diplomarbeit von *O. Happel* Versuche mit den UV-neutralen Eluentanionen Perchlorat und Tetrafluoroborat unternommen. Es konnte gezeigt werden, dass sich beide Anionen zur Speziesanalytik eignen. Erste Versuche zur simultanen Liganddetektion mittels UV-Absorption und elementspezifischer Al-Detektion mittels ICP-AES wurden durchgeführt. Durch ihre ca. 10fach höhere Elutionsstärke ist es bei diesen Anionen jedoch notwendig, den Konzentrationsbereich des Eluenten auf ca.  $c(\text{Eluentanion}) = 1 \text{ mmol/L}$  bis  $10 \text{ mmol/L}$  zu begrenzen. Da es sich um starke Säuren handelt, wird die pH-Stabilität aufgrund des fehlenden Pufferbereichs im gewünschten pH-Bereich zusätzlich verringert. Diese führte zu einem weniger stabil arbeitendem Trennsystem. Aus diesen Gründen scheint momentan Nitrat das Eluentanion der Wahl zur anionenchromatographischen Trennung von Metall-Carbonsäure-Komplexen zu sein.

**Zur Probenschleife:** Experimente zur Variation der Probenmenge wurden bereits bei *M. Busch* durchgeführt. Die gewählte Probenschleifengröße von  $100 \mu\text{L}$  ermöglicht die Detektion von geringen Aluminiummengen, ohne dass bei höher konzentrierten Proben bereits mit Überladungseffekten der Trennsäule gerechnet werden muss.

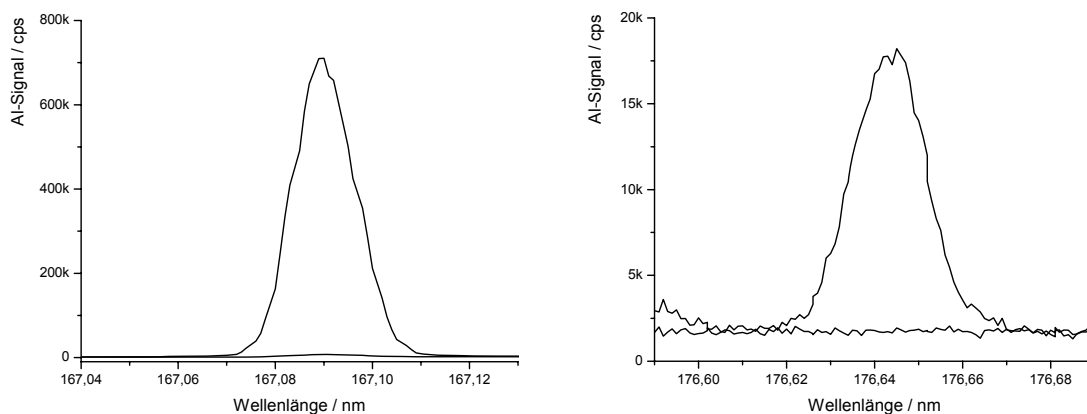
**Zur Trennsäule:** Die Wahl der richtigen Trennsäule ist bei der Speziesanalytik des Aluminiums von entscheidender Bedeutung. Eine ideale stationäre Phase sollte aus einem neutral reagierenden Grundkörper aufgebaut sein, auf dem einzig positive Austauschergruppen sitzen, die mit den Komplexanionen elektrostatische Wechselwirkungen eingehen. Vermieden werden sollten sämtliche sekundären Wechselwirkungen, wie sie z.B. durch anionische funktionelle Gruppen oder durch vorhandene Sauerstoffatome hervorgerufen werden können. Während anionische Gruppen (z.B. Sulfonsäuregruppen) in direkte elektrostatische Wechselwirkung mit freien Aluminiumionen treten, können die gleichen Kationen aufgrund ihrer Oxophilie auch über Sauerstoffatome (z.B. OH-Gruppen oder Ester) retardiert werden. In beiden Fällen kann dies bei wenig stabilen Al-Carbonsäure-Spezies zu einer Speziesveränderung führen. Die Trennsäule *Phenomenex Star-Ion A300* hat sich zur Speziesanalytik des Aluminiums bewährt. Auf ihr erfahren Al-Kationen bei moderaten Elutionsbedingungen ( $\text{pH} < 6$  und einer Nitrat-Konzentration  $> 40 \text{ mmol/L}$ ) praktisch keine Retention. In Abb. 6.2 ist das Chromatogramm einer sauren Aluminiumnitratlösung ( $\beta(\text{Al}) = 10 \text{ mg/L}$ ) zu sehen. Aus einem solchen Experiment kann die Totzeit des chromatographischen Systems ermittelt werden. Im Mittel liegt sie bei  $1,15(\pm 0,03) \text{ min}$ .



**Abb. 6.2:** Chromatogramm einer Aluminiumstandardlösung ( $\beta(\text{Al}) = 10 \text{ mg/L}$ , Trennsäule: *Phenomenex Star-Ion A300*, Eluent:  $90 \text{ mmol/L NH}_4\text{NO}_3$  mit pH 4 und  $1^\circ\text{C}$  Trennsäulentemperatur).

**Zum ICP-AES:** Die atomspektrometrische Detektion mittels ICP-AES, angekoppelt an die Anionenchromatographie, ermöglicht die elementselektive Aluminiumdetektion über einen großen linearen Kalibrationsbereich. Durch die hohen Temperaturen des Plasmas werden die vorhandenen Komplexe vollständig zerstört, was zur Folge hat, dass das Gesamtaluminium bestimmt werden kann. Im Gegensatz zu diesem Aluminiumdetektor wird in Kapitel 13 mittels Tiron-Nachsäulenderivatisierung und anschließender UV-Detektion gezeigt, dass sehr stabile Komplexe mit Tiron nicht detektierbar sind. Durch die Nachsäulenderivatisierung wird daher – im Gegensatz zu den ICP-Techniken – eine gewisse Aussage zur thermodynamischen Stabilität bzw. kinetische Inertheit der Komplexe möglich.

Zwei Emissionslinien eignen sich durch ihre gute Empfindlichkeit in besonderer Weise zur Aluminiumspeziesanalytik. In Abb. 6.3 werden die Spektren der Al-Emissionslinien bei  $167,08 \text{ nm}$  und  $176,64 \text{ nm}$  wiedergegeben.



**Abb. 6.3:** Spektren im Bereich zweier Aluminium-Emissionslinien ( $\beta(\text{Al}) = 5 \text{ mg/L}$  in  $0,7\%$ iger  $\text{HNO}_3$ ) mit dem ICP-AES als Detektor.



Da sich beide Emissionslinien bereits im Vakuum-UV-Bereich befinden, ist es notwendig, entweder mit einem evakuierten Monochromator oder mit einem mit Stickstoff gespülten Monochromator zu arbeiten. Weiterhin muss beachtet werden, dass unter 200 nm die Durchlässigkeit von Quarzglas stark abnimmt, weshalb in diesem Wellenlängenbereich nicht mit einer Lichtleitertechnik gearbeitet werden kann. Im verwendeten ICP-AES wird das Emissionslicht direkt über ein Rohr in den Monochromator geleitet, der bereits vor und während der Messung gut mit Stickstoff gespült werden muss. Die Al-Linie bei 167,08 nm ist zwar im Vergleich zu der bei 176,64 nm deutlich empfindlicher, hat aber den Nachteil, dass bei unzureichender Stickstoffspülung im Laufe der Messungen durch die zunehmende Empfindlichkeitssteigerung eine deutliche Drift feststellbar ist. Besonders bei quantitativen Messungen muss diesem Umstand besondere Beachtung geschenkt werden. Eine weitere Einschränkung der Nutzung dieser empfindlichen Linie muss gemacht werden, wenn große Mengen an Kohlenstoff in der Lösung enthalten sind, da direkt neben der Emissionslinie eine Kohlenstoff-Interferenz auftritt, die zu erheblichen Quantifizierungsfehlern führen kann. Der Kohlenstoffanteil, der über den Carbonsäurekomplex eingebracht wird, ist gering und hat keine merklichen Auswirkungen auf das Aluminiumsignal. Wenn Wert auf eine interferenz- und driftfreie Analyse gelegt wird, ist es daher sinnvoll, die etwas weniger empfindliche, aber interferenzfreie Emissionslinie bei 176,64 nm zu nutzen.

Die Datenrate wurde auf einen Messpunkt pro Sekunde festgesetzt, da die Halbwertsbreite der eluierenden Spezies mehrere Sekunden beträgt. Nur sehr scharfe Signale, wie sie im Bereich der Totzeit bzw. bei besonderen Gradienten-Elutionsbedingungen vorkommen, können eventuell nur durch wenige Messpunkte repräsentiert werden, was einen erhöhten Fehler beim Integrieren bedeuten kann. Im Allgemeinen besteht aber ein guter Kompromiss zwischen zeitlicher Auflösung und produzierter Datenmenge.

Die Laufzeiten der chromatographischen Trennungen liegen im Bereich von 5 min bis 30 min, wobei aufgrund der notwendigen Datenkonvertierung Zeitverlängerungen in 5-min-Schritten durchgeführt wurden. Vom ICP-AES werden mehrere transiente Messungen in einer Programmdatei gespeichert; die Daten der nachfolgenden Messung werden jeweils unter denen der letzten in dieser Datei platziert. Diese Liste lässt sich in das Programm *MS Excel* importieren und mittels eines Makros wird es möglich, die Daten der Chromatographie-Läufe in einzelne Tabellenblätter zu kopieren und als einzelne Textdateien abzuspeichern. Bei diesem Konvertierungsschritt wird auch ein spezieller

Tabellenkopf in die Textdatei der jeweiligen Messung geschrieben, der es ermöglicht, die ICP-AES-Daten über die *Importieren*-Funktion der *Metrohm*-Software chromatographisch auszuwerten. Die in den nachfolgenden Kapiteln erfolgten Quantifizierungen chromatographischer Signale sind ausschließlich mittels der Software *IC-Net 2.3* von Metrohm erfolgt. Zur Präsentation der erhaltenen Chromatogramme und auch teilweise zur Bestimmung von Retentionszeiten eignet sich die Software *OriginLab*, weshalb die gezeigten Chromatogramme dieser Arbeit mit dieser Software bearbeitet wurden.

Die angegebenen Retentionszeiten  $t_R = \#, \# \#$  in den Chromatogrammen und im Text verstehen sich in Minuten und Minutenhundertstel. Die beiden Nachkommastellen beschreiben daher nicht Sekunden.

## 7 Al-Citrat-Modelle und Al-Citrat-Kristalle

Citronensäure kommt als Ligand in der Speziesanalytik des Aluminiums eine besondere Bedeutung zu, was mehrere Ursachen hat. Neben den oft hohen Citrat-Konzentrationen in Früchten wird sie stets in jedem lebenden Organismus (Pflanze, Tier, Mensch) gefunden, da sie eine wichtige Zwischenstufe im Citronensäure-Cyclus ist. Aus diesem Grund ist dieser Ligand in allen biologischen Systemen zur Aluminiumkomplexbildung verfügbar, worin eine wesentliche Motivation zur Untersuchung dieser Systeme liegt. Durch ihre vier potentiellen Koordinationsstellen bildet die Citronensäure – im Vergleich mit anderen Carbonsäuren – die stabilsten Al-Komplexe aus, weshalb sie auch in der Komplexchemie eine herausragende Stellung einnimmt. Dieses gute Komplexierungsvermögen ist z.B. bei photometrischen Aluminium-Nachweisreaktionen unerwünscht und führt zu erheblichen Fehlern, da nun eine Konkurrenzreaktion zwischen zwei Liganden vorliegt. Aus diesem Grund ist neben der Grenzkonzentrationsangabe für Fluorid und Phosphat auch die für Citronensäure wichtig [46]. Durch Kristallisationsexperimente ist es in den vergangenen Jahren gelungen, verschiedene Aluminium-Citrat-Komplexe speziesrein herzustellen. Informationen zum Verhalten der kristallisierten Speziesanionen nach dem Lösen in Wasser gründen sich bislang hauptsächlich auf NMR-Experimente, die aus verschiedenen Gründen als problematisch angesehen werden müssen und mit deren Hilfe allein der Zerfallsmechanismus nur schwer zu ermitteln ist. An dieser Stelle bietet sich eine ionenchromatographische Trennung der Spezieslösung an, die in vielen Fällen eine Quantifizierung der einzelnen Komplexionen in Lösung erlaubt, was zu einer detailreicheren Beschreibung der Speziesgleichwichte führt.

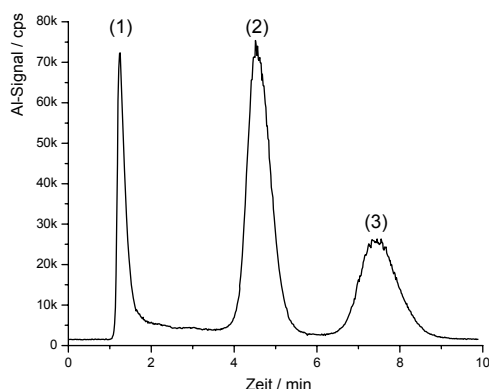
Im ersten Teil dieses Kapitels soll als Einführung in die Al-Citrat-Speziiierung die Beschreibung des Chromatogramms einer Modelllösung dienen, in dem bereits zwei wichtige Komplexanionen enthalten sind, auf die später näher eingegangen wird. Im Anschluss daran sollen Ergebnisse aus der Arbeit von *M. Busch* beschrieben werden, die Informationen zur Speziesverteilung bei verschiedenen pH-Werten und Metall-Ligand-Verhältnissen enthalten, was der Ausgangspunkt dieser Arbeit darstellte. Darauf soll die praktische Anwendbarkeit der Trennmethode am Beispiel des Presssaftes einer Hortensie gezeigt werden, was ein wichtiger Aspekt der Motivation der Diplomarbeit von *O. Happel* war.

Nach diesen grundlegenden Informationen zum Al-Citrat-Modell folgen die Herstellungsbedingungen, Eigenschaften, Beispielchromatogramme und Abbildungen der kristallinen Speziesanionen. Zu jedem der kristallin verfügbaren Spezies werden im Anschluss daran wichtige Parameter (z.B. Ladung des Anions in Lösung, Stabilität und Zerfallsmechanismus) einzeln besprochen.

## 7.1 Einführung in das Al-Citrat-Modell-System

Ausgehend von der Motivation, mit der entwickelten Trennmethode biologisch relevante Proben zu analysieren, ist es vorteilhaft, Modell-Mischungen aus Aluminiumionen und der gewünschten Carbonsäure herzustellen. Einige Einflussgrößen (z.B. pH-Wert, Metall-zu-Ligand-Verhältnis, Al-Absolutgehalt, Lagerungszeit, Lagerungstemperatur, Fremdsalzeffekt) haben teilweise drastische Veränderungen in den sich ausbildenden Speziesgleichgewichten zur Folge, weshalb diese Variablen systematisch untersucht werden müssen. Im Hinblick auf realitätsnahe Modelllösungen ist es aber zunächst sinnvoll, die pflanzenphysiologischen Bedingungen als Richtwerte zu übernehmen. Aus diversen Untersuchungen an Hortensiensäften geht hervor, dass mit Aluminiumkonzentrationen von  $\beta(\text{Al}) = 1 \text{ mg/L}$  bis  $10 \text{ mg/L}$  und an Carbonsäuregehalten mit der 10fachen molaren Menge zu rechnen ist [53]. Weiterhin ist der pH-Wert im Pflanzensaft leicht sauer, weshalb als ‚Angelpunkt‘ der Modelllösungen eine Mischung aus 1 eq  $\text{Al}^{3+}$  mit 10 eq Citronensäure definiert werden kann, die mittels Ammoniaklösung auf pH 4 eingestellt wird. Um eine ausreichende Empfindlichkeit der Detektion zu gewährleisten, wird der Gehalt des Aluminiums mit  $\beta(\text{Al}) = 10 \text{ mg/L}$  im oberen Bereich des natürlich im Pflanzensaft vorkommenden Gehalts gewählt. In Abb. 7.1 ist das Chromatogramm einer solchen Modelllösung wiedergegeben. Es sind drei Signale enthalten, von denen (1) nahe an der Totzeit eluiert ( $t_0 = 1,10 \text{ min}$ ,  $t_{R1} = 1,22 \text{ min}$ ). Versuche, bei einer geringeren Eluentkonzentration mehr Retention für (1) zu erhalten, sind bislang erfolglos geblieben. Dies liegt wahrscheinlich darin begründet, dass Signal (1) ein kationischer oder ungeladener Komplex ist, der über wenig Stabilität verfügt. Die minimal auftretende Retention muss daher durch einen anderen Effekt zustande kommen. Im Gegensatz dazu zeigen die Spezies in den Signalen (2) und (3) eindeutig anionischen Charakter. Weitere Komplexionen können im Chromatogramm dieser realitätsnahen Modelllösung nicht gesichert nachgewiesen werden. Obwohl zu einem späteren Zeitpunkt auf die Stabilitäten der einzelnen Anionen eingegangen wird, soll bereits hier auf die erhöhte Basislinie im

Bereich zwischen  $t_0$  und Signal (3) hingewiesen werden. Es handelt sich hierbei um Aluminium aus Spezies (3), das von mindestens einem Citratliganden befreit ist und dadurch zu einer Spezies ohne Retention wird.



**Abb. 7.1:** Chromatogramm eines Al-Cit-Modells ( $\beta(\text{Al}) \approx 10 \text{ mg/L}$  Al; Al:Cit = 1:10 mit pH 4; Trennsäule: Star-Ion A300, Eluent: 60 mmol/L Ammoniumnitrat mit pH 4 bei 1 °C).

## 7.2 Kenntnisstand durch *M. Busch* und *O. Happel*

In diesem Abschnitt sollen kurz relevante Ergebnisse aus der Dissertation von *M. Busch* und der Diplomarbeit von *O. Happel* zum Al-Citrat-Modell besprochen werden. Wie bereits oben erwähnt, besitzen einige Einflussgrößen große Auswirkungen auf die Speziesausbildung in den Modellsystemen. Eingehende Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit der Speziesausbildung und zum Einfluss des Metall-zu-Ligandverhältnisses wurden von *M. Busch* durchgeführt. Untersucht wurden Modelle mit den pH-Werten 3-4-5-6, die in Bezug auf Aluminium folgende Ligandanteile aufwiesen: 0,1-1-10-20-50-100.

Zur Interpretation der Ergebnisse von *Busch* muss angemerkt werden, dass die seinerzeit getroffene Zuordnung der detektierten Spezies teilweise falsch ist. Um Klarheit zu schaffen, sind in Tab. 7.1 die in der Arbeit von *M. Busch* verwendeten Benennungen zusammen mit der Benennung, ausgehend vom aktuellen Kenntnisstand, dessen Grundlagen im anschließenden Al-Cit-Kristall-Abschnitt erläutert werden, enthalten. Ein Vergleich der Spezies-Benennungen in den Abb. 6-37 und 6-42 aus *Buschs* Arbeit zeigt uneinheitliche Speziesbenennungen: Die Benennung, die in Abb. 6-37 Verwendung findet, gründet sich auf der Beispieltrennung der Chromatogramme in Abb. 6-11 und den durchgeführten Ladungsbestimmungen. Im Widerspruch dazu steht die Beschriftung in Abb. 6-42, in der (bei höheren Trennsäulentemperaturen) eine weitere Spezies auftritt, was voraussichtlich der Grund zur Fehlbenennung sein wird.

Leider können auch die Ergebnisse zur Ladungsbestimmung der Anionen  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  (Ladung = 1,01–) und  $\text{AlCit}_2$  (Ladung = 2,99–) bei *Busch* nicht in Einklang mit wiederholt

durchgeführten Experimenten während der Diplomarbeit von *O. Happel* und Experimenten während dieser Arbeit gebracht werden. Aus diesem Grund erfolgt zusätzlich zur Ladungsbestimmung der Spezies aus den kristallisierten Komplexen auch die Bestimmung der beiden im Al-Citrat-Modell anionisch vorliegenden Spezies.

**Tabelle 7.1:** Gegenüberstellung der Al-Citrat-Komplexbenennung in der Dissertation von *M. Busch* [7] mit der in dieser Arbeit verwendeten Kurz-Nomenklatur.

Nr. in Abb. 7.1	aktuelle Namen	Bei <i>M. Busch</i> verwendet in		
		Abb.6-11:	Abb. 6-37:	Abb. 6-42:
(1)	„freies“ Al	AlCit1	AlCit(kat.)	AlCit(kat.)
		?	?	AlCit <sup>-</sup>
(2)	Al <sub>3</sub> Cit <sub>3</sub>	AlCit2	AlCit <sup>-</sup>	AlCit <sub>2</sub> <sup>3-</sup>
(3)	AlCit <sub>2</sub>	AlCit3	AlCit <sub>x</sub> <sup>≤3-</sup> / AlCit <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	AlCit <sub>x</sub> <sup>&lt;3-</sup>
		?	Al(OH) <sub>x</sub>	?

### Einfluss der Trennsäulentemperatur auf das detektierte Speziesbild

Neben der Wahl einer geeigneten Trennsäule und mobilen Phase ist die Trennsäulentemperatur bei der Aluminium-Speziesanalytik von entscheidender Bedeutung. Da es sich bei den untersuchten Analyten um mäßig stabile Verbindungen handelt, können auf der Trennsäule unerwünschte Komplexabbaureaktionen erfolgen. Der Grund für dieses Verhalten ist, dass sich das Gemisch der Spezies im Modell zunächst im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Durch die Trennung auf der Säule wird der Gleichgewichtszustand verlassen, was das System – nach dem Prinzip vom kleinsten Zwang – zur Speziesumbildung bringt. Da es sich bei Aluminium um ein Metall handelt, das eine niedrige Ligandaustauschrate besitzt, bleiben die meisten Komplexanionen im Zeitfenster der chromatischen Trennung aufgrund der kinetischen Inertheit erhalten. Da die Kinetik und damit die Reaktionsgeschwindigkeit des Komplexzerfalls empfindlich von der Temperatur abhängen, ist es wichtig, diesen Parameter für das chromatographische Trennsystem zu charakterisieren. *Busch* hat dazu die Trennung der Al-Citrat-Modelle bei den Trennsäulentemperaturen 0, 10, 20, 30 und 40 °C durchgeführt. Da in den entsprechenden Auftragungen bei *Busch* (Abb. 6-37, 6-38, 6-39, 6-40 und 6-41) Unstetigkeiten bestehen, die sich wahrscheinlich auf eine Fehlzurordnung von Signalen zurückführen lassen, soll zum qualitativen Vergleich der Chromatographie bei verschiedenen Trennsäulentemperaturen eher auf Abb. 6-42 verwiesen werden, in der die Chromatogramme eines Modells bei den erwähnten Temperaturen enthalten sind.

Eindeutig ist darin im Chromatogramm bei 0 °C Säulentemperatur das gleiche Speziesbild wie in Abb. 7.1 dieser Arbeit erkennbar, das bei 1 °C aufgenommen wurde. Ausgehend von der Trennung bei 0 °C zeigt es sich, dass die Retentionszeiten von  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  und  $\text{AlCit}_2$  mit steigender Temperatur stark zunehmen. Unter gleichen experimentellen Bedingungen nimmt die Retentionszeit des  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Anions beispielsweise von 2 min (0 °C) bis 9 min (40 °C) zu. Als weiterer wichtiger Punkt ist zu erwähnen, dass das  $\text{AlCit}_2$ -Ion beim Erhöhen der Temperatur stark an Intensität im Chromatogramm verliert, was ein sicheres Zeichen für einen Komplexzerfall auf der Trennsäule ist. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den durchgeführten Zerfallsexperimenten der kristallinen  $\text{AlCit}_2$ -Spezies nach dem Lösen in Wasser, worauf im folgenden Abschnitt näher eingegangen werden wird. Aus dem zerfallenden  $\text{AlCit}_2$ -Ion scheint auf der Säule eine neue Spezies bei hohen Temperaturen zu entstehen, die zu einem Signal zwischen der Totzeit und der  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Spezies führt. Interessanterweise zeigt diese Spezies bei 40 °C Retention und ist vom Totzeitsignal getrennt.

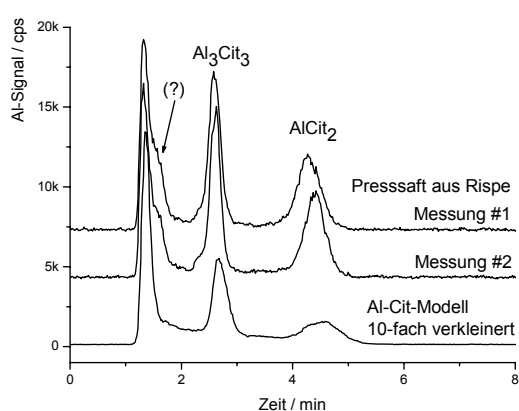
### **Al-Speziesuntersuchungen an einem Hortensien-Presssaft**

Anknüpfend an die Arbeiten von *M. Busch* war es in der Diplomarbeit von *O. Happel* ein wesentliches Anliegen, die entwickelte Methode auf die Tauglichkeit zur Trennung von Realproben zu testen. Die Hortensie als aluminiumakkumulierende Pflanze eignet sich in hervorragender Weise als Realprobe. Um ein möglichst unverändertes Speziesgemisch untersuchen zu können, müssen die äußeren Einflüsse der Probennahme auf den Pflanzensaft minimal bleiben. Aus diesem Grund wurde aus dem Blattstiel einer Pflanze durch Ausquetschen Presssaft gewonnen, der zügig über etwas Glaswolle filtriert wurde, um Partikel zu entfernen. Danach wurde das Filtrat sofort in die Ionenchromatographie injiziert. In Abb. 7.2 sind zwei Chromatogramme zusammen mit einem verkleinert abgebildeten Chromatogramm einer Al-Citrat-Modelllösung dargestellt. Sowohl qualitativ, als auch quantitativ können gute Übereinstimmungen zwischen Realprobe und Modell gefunden werden. Zusätzlich zu den auch im Al-Citrat-Modell enthaltenen Spezies zeigt sich als Schulter eine weitere Spezies (?) in der Realprobe, bei der es sich eventuell um den Komplex mit einer anderen Carbonsäure handeln könnte.

Durch die erfolgreiche Trennung der im Presssaft enthaltenen Komplexe konnte gezeigt werden, dass sich die aufgebaute Methode auch für Realproben eignet. Aus der Zuordnung zu den in dem Al-Citrat-Modell enthaltenen Speziesanionen konnte die Dominanz von Citratkomplexen und deren Stabilität unterstrichen werden. Weiterhin hat sich gezeigt,

dass die Annahme des Al-zu-Ligand-Verhältnisses von 1:10 und des pH-Wertes von 4 im Modell sinnvoll ist.

Als Weiterführung der Aluminiumspeziesanalyse im Hortensiensaft werden Untersuchungen von A. Peukert unternommen, die über den Einsatz der Mikrodialyse eine *online*-Beprobung der Pflanze erreichen soll [108]. Dabei ist es wichtig, Membranmaterialien zu finden, die zwar das Pflanzensystem vom Analysensystem trennen, jedoch die interessierenden Komplexe ungehindert passieren lassen. Speziesumwandlungen nach erfolgter Probennahme in der geänderten chemischen Umgebung des Dialysats und die eventuell lange Zeit der Probensammlung sind Parameter, deren Auswirkung eingehend untersucht werden müssen.



**Abb. 7.2:** Chromatogramme eines Hortensiensaftes und eines Al-Cit-Modells. Trennbedingungen:  $\beta(\text{Al}) = 10 \text{ mg/L}$ ;  $\text{Al:Cit} = 1:10$  mit pH 4, Trennsäule: Star-Ion A300, Eluent: 80 mmol/L Ammoniumnitrat mit pH 4 bei 1 °C.

### 7.3 Vorstellung der literaturbekannten Spezieskristalle

Modellsysteme aus Metallionen und Liganden enthalten nur in seltenen Fällen eine einzige Speziesform. Im Fall der Al-Carbonsäure-Komplexe muss stets mit mehreren Komplexen gerechnet werden, die sich miteinander im Gleichgewichtszustand befinden. Die Problematik der Speziesanalyse solcher Systeme lag bis vor einigen Jahren u.a. im Fehlen speziesreiner Standards, die eine einfache und richtige Interpretation der gemessenen Effekte (NMR, IR, Chromatographie) kaum ermöglicht.

Obwohl die Komplexchemie des Aluminiums mit Citronensäure seit langer Zeit ein Forschungsthema ist, wurde erst 1990 die erste Kristallstruktur einer Aluminium-Citrat-Spezies veröffentlicht [26]. Es handelte sich hierbei um das  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Komplexanion, das eine ausgesprochen hohe Stabilität aufweist. Erst in den Jahren 1999 bis 2003 wurden die weiteren heute bekannten kristallisierten Aluminium-Citrat-Spezies publiziert [23,28,29,30]. Die ermittelten Komplexstrukturen der Anionen ermöglichen nun tiefergehende Einblicke in das Komplexierungsverhalten der Citronensäure. Daneben bilden sie aber auch im gelösten Zustand die Grundlage zur Herstellung speziesreiner



Komplexlösungen, die dann als Standards für viele analytische Methoden einsetzbar sind. Letztlich unterliegen aber auch diese gelösten Komplexanionen in Wasser einem mehr oder minder starkem Komplexbau, der sich zeitlich verfolgen lässt und zur Klärung des Umbaumechanismus beitragen kann.

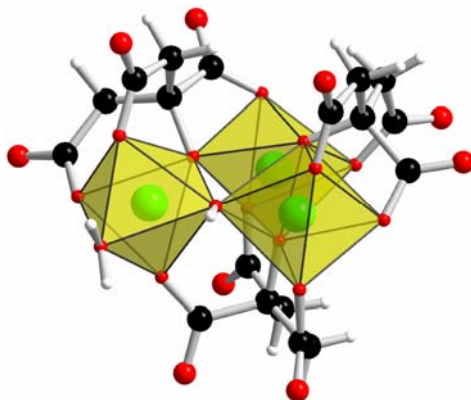
### Kurze Übersicht über die prinzipielle Herstellung der Kristallspezies

Alle publizierten Speziesanionen lassen sich ausgehend von Aluminiumnitrat und Citronensäure herstellen, wobei hauptsächlich Unterschiede im stöchiometrischen Verhältnis und im pH-Wert bestehen. Teilweise werden Metallion und Ligand zu einer Vorreaktion gebracht und in einem Zwischenschritt das gesamte Wasser und die entstehende  $\text{HNO}_3$  entfernt. Nachdem das Wasser entfernt ist, bleibt ein weißliches Pulver zurück, dass stark sauer reagiert. Anschließend wird mittels konz. Ammoniaklösung der gewünschte pH-Wert eingestellt. Bleibt eine Kristallbildung aus bzw. soll das Kristallwachstum beschleunigt werden, so wird zu den Mutterlaugen etwas Ethanol gegeben, was die Ionenstärke verringert und dadurch die Salzbildung fördert. Eine Kristallisationsförderung durch Kühlen oder Aufkonzentrieren am Vakuum wird in den Publikationen nicht verfolgt. In Abb. 7.3 ist eine Zusammenstellung der bisher veröffentlichten Kristallstrukturen enthalten. Die genauen Vorschriften zur Herstellung der Kristalle sind in der Literatur und im Anhang in dieser Arbeit zu finden. An dieser Stelle sei bereits angemerkt, dass eigene Kristallisationsversuche zur Herstellung des  $\text{Al}_2\text{Cit}_3$ -Komplexes bislang erfolglos blieben.

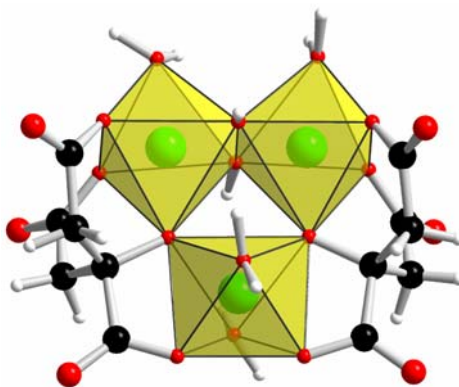
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + \text{H}_3\text{Cit}$ (+ pH-Einstellung durch $\text{NH}_3$ )		
1 Al : 1 Cit (pH ~ 7) →	$[\text{Al}_3\text{Cit}_3]^{4-}$	R. Barron et al. <i>Inorg. Chem.</i> <b>1990</b> , 29, 408-411.
10 Al : 1 Cit (pH ~ 1) →	$[\text{Al}_3\text{Cit}_2]^{1-}$	S. L. Heath et al. <i>Dalton Trans.</i> <b>2003</b> , 4572-4573.
1 Al : 2 Cit (pH ~ 5) →	$[\text{AlCit}_2]^{4-}$	A. Salifoglou et al. <i>Inorg. Chem.</i> <b>2001</b> , 40, 1734-1744.
1 Al : 2 Cit (pH ~ 8) →	$[\text{AlCit}_2]^{5-}$	A. Salifoglou et al. <i>Inorg. Chem.</i> <b>1999</b> , 38, 618-619.
1 Al : 2 Cit (pH ~ 3.5) →	$[\text{Al}_2\text{Cit}_3]^{5-}$	A. Salifoglou et al. <i>Inorg. Chem.</i> <b>2003</b> , 42, 252-254.

**Abb. 7.3:** Schematische Übersicht der Herstellung der Al-Citrat-Komplexe mit Literaturangaben.

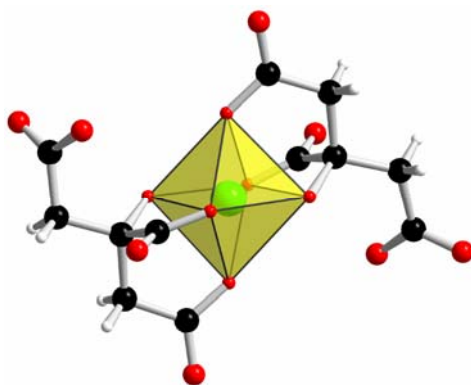
## Abbildungen der Komplexanionen aus den Daten der Kristallstrukturbestimmungen



**Abb. 7.4:** *Diamond*-Darstellung des Komplexanions  $[\text{Al}_3\text{L}_3\text{H}_4]^{4-} = \text{Al}_3\text{Cit}_3$  [Daten von Lit. 26].



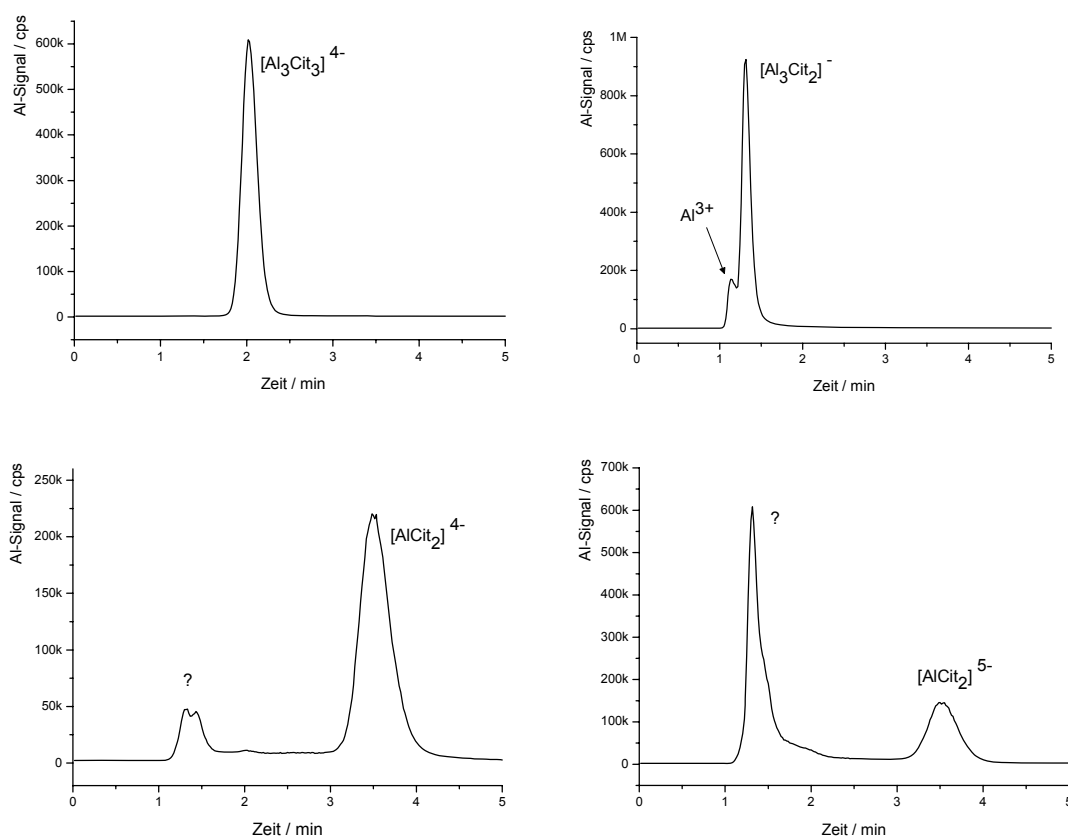
**Abb. 7.5:** *Diamond*-Darstellung des Komplexanions  $[\text{Al}_3\text{L}_2\text{H}_2]^{-} = \text{Al}_3\text{Cit}_2$  [Daten von Lit. 29].



**Abb. 7.6:** *Diamond*-Darstellung der strukturell gleichen Komplexanionen  $[\text{AlL}_2\text{H}_{-1}]^{4-}$  (aus  $\text{pH} < 7$ ) und  $[\text{AlL}_2\text{H}_{-2}]^{5-}$  (aus  $\text{pH} > 7$ ) =  $\text{AlCit}_2$ . Aus Mutterlaugen mit verschiedenen pH-Werten kristallisieren zwei Anionenvarianten mit unterschiedlicher Ladung aus, die in Lösung zu den gleichen Anionenspezies führen [Daten von Lit. 23,30].

### 7.4 Chromatogramme der kristallisierten Speziesanionen

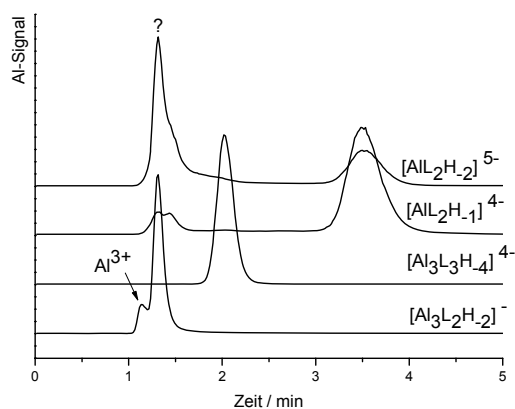
Die erfolgreiche Trennung der im Al-Cit-Modell enthaltenen beiden anionischen Spezies wurde in Abb. 7.1 gezeigt. Zur Identifizierung sollen die Chromatogramme der Einzelkristallstandards in den Abbildungen 7.7 und 7.8 dienen. Zur Wahrung der Vergleichbarkeit wird unter isokratischen Bedingungen jedes Speziesion einzeln injiziert. Durch die speziesreine Kristallisation des  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Komplexes enthält das Chromatogramm nur das gewünschte Signal. Im Chromatogramm der  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Spezies tritt zusätzlich zur Totzeit ein Signal für freies Aluminium auf. Dieses Aluminium stammt ebenfalls aus der kristallinen Spezies, da es im Kristallgitter als  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ -Ion die Rolle der Kationen übernimmt. Aufgrund der hohen Eluentkonzentration und der geringen Speziesladung von (1–) des  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Ions sind die beiden Signale nicht basisliniengetrennt. Die beiden beschriebenen mehrkernigen Aluminiumspezies bleiben nach dem Lösen für längere Zeit stabil. Ein Komplexbau kann praktisch nur bei  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Lösungen festgestellt werden, auf den später näher eingegangen werden soll.



**Abb. 7.7:** Beispiel-Chromatogramme als Einzeldarstellung der vorgestellten Komplexanionen gelöst in dest. Wasser unter gleichen Trennbedingungen ( $\beta(\text{Al}) \approx 10 \text{ mg/L}$ , Trennsäule: *Star-Ion A300*, Eluent: 70 mmol/L Ammoniumnitrat mit pH 4 bei 1 °C). a) In dieser Probenlösung ist nur das  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Anion enthalten. b) Durch eingelagerte freie Aluminiumhexaaquo-Ionen im Kristallgitter zeigt sich im Chromatogramm zur Totzeit ein kleines weiteres Signal. Chromatogramme c) und d) zeigen die gleiche Retentionszeit, da sich die Komplexladung aufgrund der schnellen Protonierung der freien Carbonsäuregruppe bei beiden Kristallvarianten gleich einstellt.

Die beiden Chromatogramme aus Abb. 7.7 der  $\text{AlCit}_2$ -Verbindungen sind nach dem Lösen in Wasser um viele Größenordnungen instabiler und unterliegen schnellen Komplexumbaureaktionen. Beide Kristallvarianten, die in einem unterschiedlichen Protonierungsgrad aus pH 5 bzw. pH 8 kristallisieren und im Kristallverband die Ladungen (4-) und (5-) aufweisen, zeigen im Chromatogramm die gleiche Retentionszeit. Aus diesem Verhalten darf geschlossen werden, dass sich die Komplexionen über eine Protonierungsreaktion schnell auf die neuen pH-Bedingungen des Eluenten (meist pH 4) einstellen. Da beide Anionen bei erhöhter Temperatur schnell zerfallen, wurden die Spezieslösungen unter speziellen Bedingungen hergestellt: Zur Unterbindung der Umbau-Kinetik wurde die pulverisierte Spezies in zuvor im Eisbad gekühltem Wasser gelöst. Mit der ebenfalls auf 0 °C gekühlten Injektionsspritze wurde sofort nach dem vollständigen Lösen die Probe injiziert. Die gesamte Prozedur nimmt nach dieser Methode ca. 30 sec in Anspruch. Die zerfallene Spezies äußert sich in einem auftretenden Signal nahe der Totzeit. Für die  $\text{AlCit}_2^{5-}$ -Spezies aus alkalischer Mutterlauge wird in allen durchgeführten Versuchen im Vergleich zu der analogen Komplexverbindung aus leicht saurer Mutterlauge ein erhöhter Spezieszerfall festgestellt. Als möglicher Grund könnte der pH-Unterschied zwischen Mutterlauge und Eluent genannt werden, der stärkere Protonierungsreaktionen erfordert.

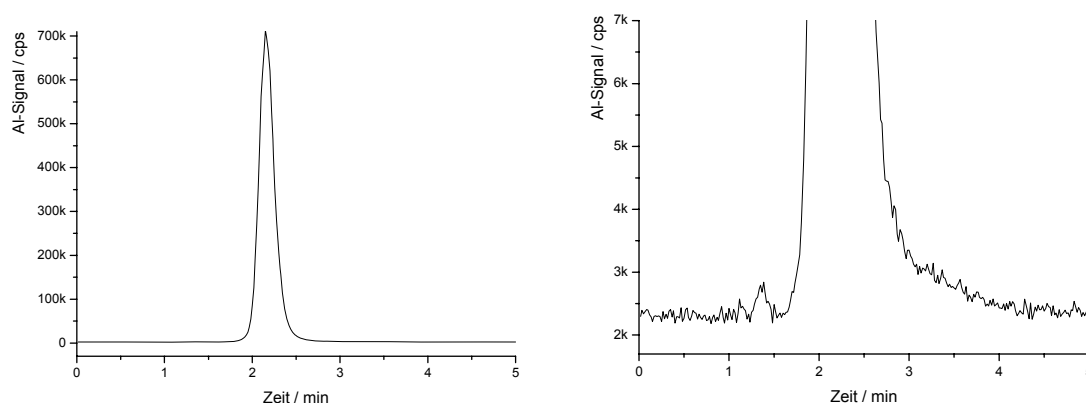
In Abb. 7.8 werden die vier Chromatogramme in gestaffelter Darstellung nochmals wiedergegeben. An dieser Stelle ist es notwendig darauf hinzuweisen, dass trotz der vergleichbaren Retentionszeiten die  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Spezies und die Spezies (?) aus dem  $\text{AlCit}_2$ -Zerfall nicht identisch sind.



**Abb. 7.8:** Beispielchromatogramme der vier vorgestellten Komplexanionen in einer Abbildung (gleiche experimentelle Bedingungen wie in Abb. 7.3).

## 7.5 Chromatographische Charakterisierung der $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Spezies

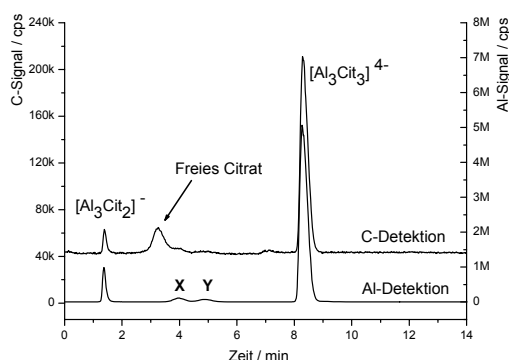
Die  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Spezies nimmt unter allen Komplexionen eine herausragende Stellung ein, da sie über eine hohe thermodynamische Stabilität und eine große kinetische Inertheit verfügt. Mit der Publikation zur Herstellung dieses Komplexanions im Jahre 1990 beginnt eine neue Ära der Speziesanalytik des Aluminiums mit Carbonsäure-Liganden.  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  kann leicht über Kristallisation erhalten werden. Durch mehrmaliges Umkristallisieren ist es bei diesem Komplex möglich, die Speziesreinheit deutlich zu steigern. In Abb. 7.9 wird neben dem Gesamtchromatogramm auch ein Ausschnitt (100fach) gezeigt, bei dem kein freies Aluminium ( $t_R \approx 1,15$  min) und nur sehr wenig Al einer Spezies bei  $t_R \approx 1,40$  min gefunden wird, das eventuell von der  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Spezies stammen könnte.



**Abb. 7.9:** Links: Gesamtchromatogramm des frisch in dest. Wasser (0 °C) gelösten  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Komplexanions, welches dreifach umkristallisiert wurde. Rechts: 100-fache Vergrößerung zur Verdeutlichung der Speziesreinheit. Trennbedingungen:  $\beta(\text{Al}) \approx 10$  mg/L, Trennsäule: Star-Ion A300, Eluent: 70 mmol/L Ammoniumnitrat mit pH 4 bei 1 °C.

Trotz der hohen Komplexstabilität des  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Anions unterliegt die Spezies nach dem Lösen einer teilweisen Umbaureaktion. Aus diversen Experimenten (Retentionszeitvergleich, Ladungsbestimmung, Al-zu-C-Verhältnismessung) geht hervor, dass aus dem  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Zerfall zunächst das  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Komplexanion gebildet wird. Wird eine sehr alte Spezieslösung gemessen, so werden vergleichbare Anteile an beiden Anionen gefunden. Dies deutet darauf hin, dass auch das  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Ion unter diesen experimentellen Bedingungen eine ähnliche thermodynamische Stabilität aufweist. Als Mechanismus zur Bildung des Ions ist es durchaus vorstellbar, dass ohne Zerstörung des Al-Oktaeder-Käfigs durch leichte Koordinationsänderungen der Liganden das neue Komplexanion aufgebaut wird. Für diesen postulierten Mechanismus spricht, dass zu keinem Zeitpunkt freies Aluminium in den Spezieslösungen detektiert werden kann. Würde sich der Komplex zunächst komplett zerlegen, so sollte aufgrund der langsamen Aufbaureaktion der

mehrkernigen Komplexe die chromatographische Methode in der Lage sein, die Zwischenprodukte nachzuweisen. In Abb. 7.10 sind die Chromatogramme für Al- und C-Detektion einer gealterten  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Spezieslösung abgebildet. Aus der Verhältnisbildung lässt sich die Stöchiometrie beider Ionen ermitteln. Wird das Integral des  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Komplexes auf 3:3 gesetzt, so wird für  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  eine Stöchiometrie von 3:2,02 gefunden. Zusätzlich zu den beiden bekannten Spezies treten mit zunehmender Alterung zwei Spezies (X, Y) auf, über deren Struktur und Stöchiometrie bislang keine Erkenntnisse gewonnen werden konnten. Für Komplex X konnte eine effektive Ladung von (2,1–), für Komplex Y eine von (2,4–) mittels Ladungsbestimmung gefunden werden. Eine Bestimmung des Metall-zu-Ligand-Verhältnisses blieb aufgrund der schlechten Nachweisgrenze des Kohlenstoffs und der Signalüberlagerung mit der freien Citronensäure erfolglos.



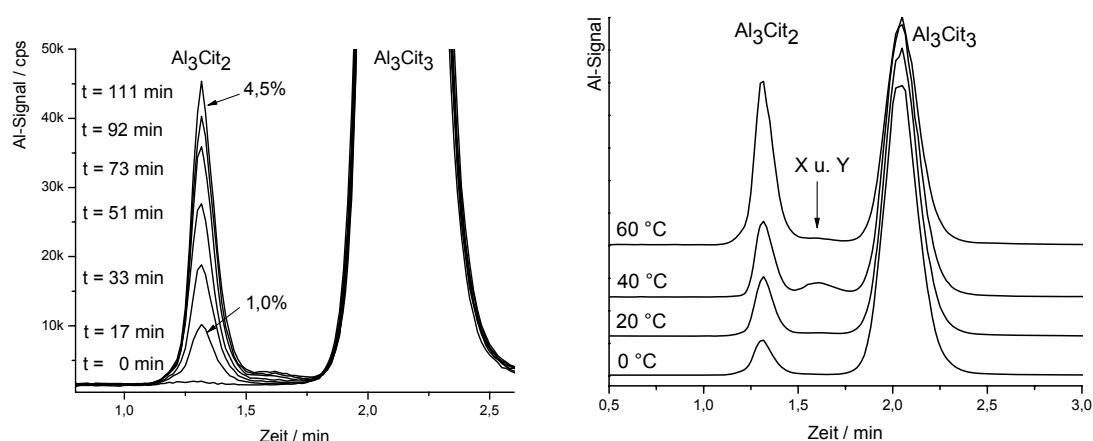
**Abb. 7.10:** Chromatogramme einer gealterten Spezieslösung des  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Anions. Neben der Detektion des Aluminiums bei ca. 167 nm ist auch die Kohlenstoffemissionslinie bei ca. 193 nm bestimmt worden, um das stöchiometrische Verhältnis beider Hauptspezies zu bestimmen. Trennbedingungen:  $\beta(\text{Al}) \approx 100 \text{ mg/L}$ , Trennsäule: *Star-Ion A300*, Gradientenelution: 5 min isokratisch bei 30 mmol/L Ammoniumnitrat, danach auf 60 mmol/L, Eluent mit pH 4 bei 1 °C.

Im Folgenden soll etwas genauer auf den Zerfallsmechanismus des  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Ions eingegangen werden. Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionskinetik, die schließlich zu einem Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Hauptspezies  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  und  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  führt, wurde die Reaktion bei den vier Temperaturen 0, 20, 40 und 60 °C verfolgt. In Abb. 7.11 links sind Chromatogramme abgebildet, die die Zunahme des  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Speziesgehaltes in einem Zeitraum von 2 h und einer Lagertemperatur von 40 °C zeigen. Nach 2 h werden etwa 5% des Gesamt-Aluminiumgehaltes in der Lösung von der neu gebildeten Spezies gebunden. Da in beiden Speziesanionen pro Komplex jeweils drei Aluminiumionen enthalten sind, ist dieser Gehalt gleichbedeutend mit der molaren Spezieskonzentration der beiden Anionen.

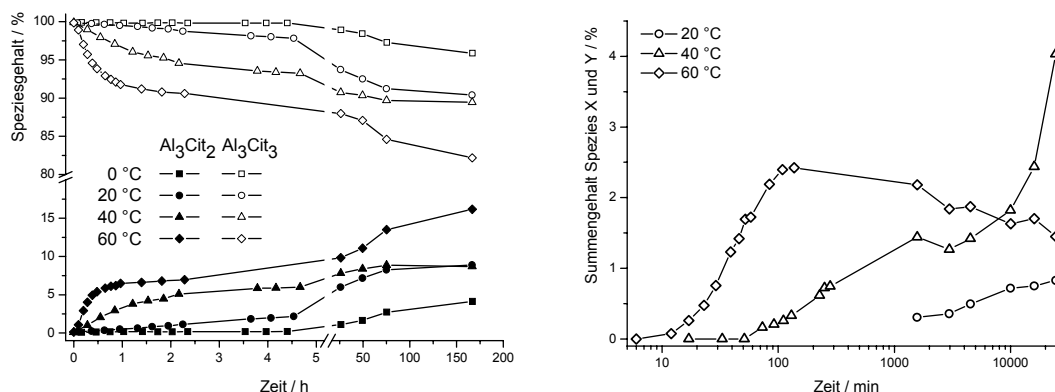
Die Chromatogramme in Abb. 7.11 rechts zeigen den Zustand der Lösungen nach 17 d Lagerung bei den vier genannten Temperaturen. Es ist deutlich zu sehen, dass noch erhebliche Unterschiede in den Speziesverhältnissen der beiden Hauptionen bestehen. Als Trend kann gefunden werden, dass bei höheren Lagertemperaturen auch die Konzentration

des  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Ions erhöht ist. Da sich der Gehalt von  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  einer bei 20 °C gelagerten  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Spezieslösung auch noch nach Wochen etwas verändert und höher liegt, als es in Abb. 7.11 der Fall ist, darf davon ausgegangen werden, dass es sich um eine sehr langsame Kinetik handelt und die untersuchten Lösungen noch nicht ihren thermodynamischen Gleichgewichtszustand erreicht haben. Die Speziesgehalte im Gleichgewichtszustand hängen weiterhin von der Lagertemperatur ab, was dazu führt, dass es für die verschiedenen Temperaturen letztendlich individuelle Gehalte an  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  und  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  geben wird. Untermuert wird diese These bereits bei Betrachtung der Komplexe X und Y in Abb. 7.11 rechts: Die koeluiierenden Spezies besitzen in den 17 d alten Lösungen unterschiedlich hohe Gehalte, wobei eine Lagertemperatur von 40 °C anscheinend besonders förderlich zur Ausbildung der beiden Spezies ist. Es zeigt sich hier, dass die Thermodynamik und die Kinetik zu einem komplizierten Zusammenspiel in der Speziesausbildung eines solchen Modells führen.

In Abb. 7.12 links wird der Verlauf der beschriebenen Speziesumwandlung von  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  zum  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  über die Auftragung der gefundenen Gehalte in Abhängigkeit von der Lagerungstemperatur und Lagerungszeit deutlich. Die Graphik zeigt, inwieweit sich der Spezieszerfall der  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Spezies durch Kühlen auf 0 °C zurückdrängen lässt. Da selbst 5 h nach dem Lösen nur etwa 1% der Spezies zerfallen ist, unterstreicht diese Eigenschaft nochmals die Eignung dieses Komplexanions als Referenz-Anion. Die Speziesgehalte der beiden Hauptkomplexe nach mehreren Wochen Alterung differieren untereinander, wobei Gehalte an  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  von 60% bis 70% gefunden werden.



**Abb. 7.11:** Links: Chromatogramme des Zerfalls von  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  zu  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  nach dem Lösen in Wasser bei 40 °C Lagertemperatur. Rechts: Chromatogramme von zerfallener  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Spezieslösung nach 17 d Alterung bei vier verschiedenen Lagertemperaturen. Trennbedingungen:  $\beta(\text{Al}) \approx 10 \text{ mg/L}$ , Trennsäule: *Star-Ion A300*, Eluent: 70 mmol/L Ammoniumnitrat mit pH 4 bei 1 °C.



**Abb. 7.12:** Links: Speziesgehalte des  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Zerfalls in 7 d bei 4 verschiedenen Temperaturen und die zeitgleiche Bildung des neuen Speziesanions  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ . Für eine bessere Übersichtlichkeit sind beide Achsen unterbrochen dargestellt und die Spezies X und Y in der Auftragung nicht berücksichtigt. Rechts: Summengehalt der beim  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Zerfall auftretenden Spezies X und Y in einem Zeitraum von 17 d.

Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wird die Auftragung der Gehaltszunahme der Spezies X und Y in Abb. 7.12 getrennt aufgeführt. In der rechten Graphik ist die Spezieszunahme während eines Zeitraumes von 14 d für die Temperaturen 20, 40 und 60 °C zu sehen. Da die Spezies X u. Y in der auf 0 °C gekühlten Probe selbst nach mehreren Tagen nicht in gut detektierbaren Gehalten entstanden sind, wird auf die Darstellung verzichtet. In der bei 60 °C gelagerten Lösung durchläuft der Gehalt an X u. Y nach ca. 2 h ein Maximum von 2,5% und fällt anschließend langsam etwas ab. Für die Speziesbildung bei 40 °C Lagerung wird interessanterweise eine andere Abhängigkeit gefunden. Hier erfolgt eine langsam einsetzende Bildung von X u. Y mit stetig ansteigendem Gehalt, wobei nach 7 d der Gehalt höher liegt, als es in dem 60 °C-Modell der Fall ist. Nach 14 d bei 40 °C können Gehalte um 4% gefunden werden, wohingegen die Lösung bei 60 °C Lagerung nur 2% enthält. Die Bildung von X u. Y bei Raumtemperatur setzt deutlich später ein und erreicht nach 14 d einen Gehalt von etwa 1%. Aus den beschriebenen Verläufen wird deutlich, dass es sich bei den Gehalten nach 14 d nicht nur um kinetische Effekte handeln kann. Anscheinend ist die Bildung der beiden Spezies bei 40 °C thermodynamisch besonderes begünstigt, jedoch im Vergleich zu der erhöhten Temperatur etwas kinetisch gehemmt. Aus der Analyse der Kurvenverläufe darf daher nur bei der 60 °C Spezieslösung davon ausgegangen werden, dass der thermodynamische Gleichgewichtszustand erreicht ist.

## 7.6 Chromatographische Charakterisierung der $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Spezies

Neben  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  ist die  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Spezies ein weiterer mehrkerniger Komplex, der leicht zugänglich ist. Bemerkenswert und von sehr großer Bedeutung für das Al-Citrat-



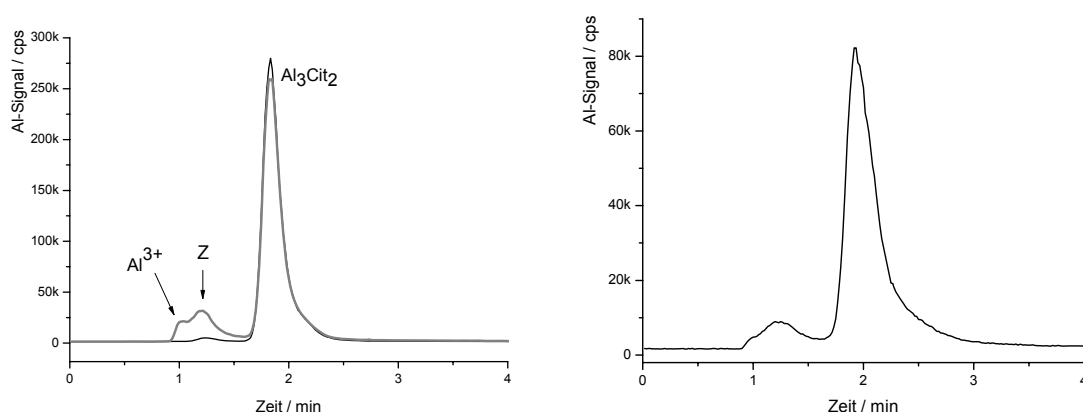
Komplexierungsverhalten sind die Kristallisationsbedingungen, unter denen sich das Komplexanion bildet: Aus einer Mischung von Aluminiumnitrat und Citronensäure resultiert eine Mutterlauge mit einem sehr niedrigen pH-Wert  $\approx 1$ , woraus die Spezies langsam kristallisiert. Bis zur Publikation der Kristallstruktur [29] wurde angenommen, dass in einem Bereich von pH 1 bis pH 3 keine mehrkernigen Spezies gebildet werden können. Mögliche monomere Citrat-Spezies ( $\text{AlCit}$ ,  $\text{AlCit}_2$ ) weisen jedoch eine deutlich geringere Komplexstabilität auf, was zu dem Schluss führte, dass in einem Bereich  $\text{pH} < 3$  keine stabilen Komplexe existent sind. Dieser Trugschluss führte zu falschen Annahmen, mit denen Komplexstabilitätskurven über den gesamten pH-Bereich berechnet wurden. Ebenfalls müssen die Annahmen der Aluminiumaufnahme unter den stark sauren Bedingungen des Magensaftes überprüft werden, da auch hier ein einfach negativ geladenes  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Ion über gänzlich andere Aufnahmemechanismen als ein Aluminiumkation den Magen-Darm-Trakt passieren könnte.

Aufgrund der besonderen Kristallisationsbedingungen (großer Überschuss an Aluminiumnitrat und niedriger pH-Wert) werden in das Kristallgitter Aluminiumhexaaquo-Ionen als Kationen eingebaut. Dabei stehen einem Aluminiumkation zwei Komplexanionen (mit insgesamt 6 Aluminiumionen) gegenüber, was dazu führt, dass das Integral des Speziesanions in Chromatogrammen 6fach höher als das des freien Aluminiums zur Totzeit ist.

In Abb. 7.13 werden im linken Bild zwei Chromatogramme einer  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Spezieslösung gezeigt. Aufgrund der Ionengröße und der geringen Ladung (1-) des Komplexanions findet im Vergleich mit anderen Al-Citrat-Spezies nur wenig Wechselwirkung mit den Austauschergruppen statt. Dies führt bei Eluentkonzentrationen von etwa 70 mmol/L Nitrat zu Retentionszeiten nahe der Totzeit. Zur chromatographischen Trennung des Speziesanions von den ebenfalls vorhandenen Aluminiumkationen ist es daher erforderlich, die Eluentkonzentration stark herabzusetzen (5 mmol/L bis 20 mmol/L Nitrat). Im Chromatogramm aus Abb. 7.13 links kann zwischen dem  $\text{Al}^{3+}$  und dem  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Signal eine zusätzliche Spezies nachgewiesen werden. Es sei darauf hingewiesen, dass eine Eluentkonzentration von 5 mmol/L Nitrat dazu führt, dass das kationische Aluminium nicht mehr als scharfes Totzeitsignal detektiert wird. Es findet eine erhöhte Signalverbreiterung statt, weshalb das Integral des freien Aluminiums in Abb. 7.13 bis zu  $t_0 = 1,5$  min ermittelt werden muss. Dies hat zur Folge, dass die Spezies **Z** auf dem stark geteilten  $\text{Al}^{3+}$ -Signal sitzt und verhältnismäßig wenig Gehalt aufweist. Da bislang keine strukturellen Informationen zu dieser Spezies verfügbar sind, wird sie im Folgenden mit **Z**

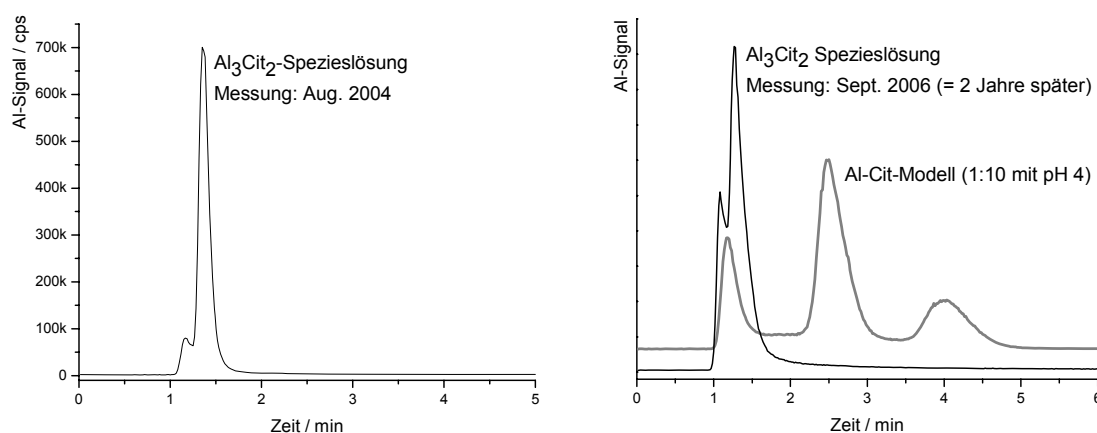
gekennzeichnet. Durch einen Kationenaustausch mit Ionenaustauscherharz (*Dowex*, Typ 50 WX 8, 50-100 mesh), das mit Natriumionen beladen ist, kann gezeigt werden, dass es möglich ist, die freien Aluminiumionen aus der Lösung zu entfernen. Das Ergebnis eines solchen Experimentes ist ebenfalls in Abb. 7.13 links enthalten. Vor dem Ionenaustausch wurden 15,7% an freiem Aluminium (erwartet werden 14,3% aus 1:6-Verhältnis im Spezieskristall) gefunden. Nach dem Austausch waren noch 0,98% von **Z** detektierbar. Nach dem Ionenaustausch kann kein  $\text{Al}^{3+}$  bei  $t_0$  detektiert werden. Zusätzlich dazu nimmt die Signalintensität der Spezies **Z** deutlich ab, woraus geschlossen werden darf, dass es sich hier nicht um eine stabile anionische Spezies handelt. Entweder ist **Z** eine labile anionische Spezies oder sie stellt eine kationische Spezies da, die über sekundäre Wechselwirkungen mit dem Austauschermaterial der Trennsäule eine Retention erfährt.

Bei Untersuchungen zur Speziesstabilität zeigt das  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Ion herausragende Eigenschaften. Werden Kristalle in dest. Wasser gelöst und sehr lange Zeit bei Raumtemperatur gelagert, so kann kein größerer Speziesumbau festgestellt werden. In Abb. 7.13 rechts ist eine chromatographische Trennung der mit Ionenaustauscher ( $\text{Na}^+$ ) behandelten Lösung nach einer Lagerzeit von 2 Jahren bei Raumtemperatur zu sehen. Aus dem breiten Signal in dem Retentionsbereich von 1,0 bis 1,5 min können sowohl die Bildung von  $\text{Al}^{3+}$  als auch die erneute Bildung von **Z** angenommen werden. Da es sich hierbei aber nur um Nebenspezies handelt, zeigt dies, dass  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  unter diesen Bedingungen das thermodynamisch stabile Komplexion ist.



**Abb. 7.13:** Links: Chromatogramm des  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Ions vor und nach dem Kationenaustausch mit natriumbeladenem Ionenaustauscherharz (*Dowex*, Typ 50 WX 8, 50-100 mesh). Die Signalhöhen des freien Aluminiums zur Totzeit und das der Spezies **Z** nehmen deutlich ab. Nur eine geringe Menge 0,98% von **Z** bleibt nach dem Austausch in der Lösung zurück. Trennbedingungen:  $\beta(\text{Al}) = 5 \text{ mg/L}$ , Trennsäule: Star-Ion A300, Eluent: 10 mmol/L Ammoniumnitrat mit pH 3 bei 1 °C. Rechts: Chromatogramm zur Ermittlung der Langzeitstabilität der  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Spezies: 2 Jahre nach dem Kationenaustausch (*Dowex*, Typ 50 WX 8, 50-100 mesh) zeigt sich nur eine geringe Speziesveränderung (vgl. mit Abb. links).

In Abb. 7.14 wird die Langzeitstabilität einer  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Spezieslösung gezeigt, die nicht mittels eines Kationenaustauschers (*Dowex*, Typ 50 WX 8, 50-100 mesh) behandelt wurde und daher noch freie Aluminiumkationen enthält. Im linken Teilbild der Abbildung ist die chromatographische Trennung kurz nach dem Lösen der Spezieskristalle, im rechten Teilbild das Chromatogramm der Lösung nach einer Lagerzeit von ca. 2 Jahren bei Raumtemperatur zu sehen. Nach zwei Jahren ist eine deutliche Zunahme von  $\text{Al}^{3+}$  oder Z erkennbar (aufgrund der hohen Eluentkonzentration kann hier keine Unterscheidung getroffen werden). Im rechten Bild wird zusätzlich ein Chromatogramm des Al-Cit-Modells (1:10, pH 4) abgebildet, das einen Vergleich mit den anderen Al-Citrat-Spezies  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  und  $\text{AlCit}_2$  zulässt. Es ist hierbei bemerkenswert, dass auch nach sehr langer Lagerungszeit kein  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  in der Lösung gefunden werden kann, obwohl aus den Zerfallsstudien der  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Spezies klar hervorgeht, dass beide Ionen über ein Gleichgewicht miteinander gekoppelt sind. Als mögliche Erklärung kann angeführt werden, dass in der  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Lösung freie Aluminiumkationen und in der  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Lösung durch den Zerfall freie Citrationen vorhanden sind. Anscheinend bewirken diese geringfügigen Überschüsse an  $\text{Al}^{3+}$  bzw. Citratligand komplett andere Gleichgewichtsausbildungen.

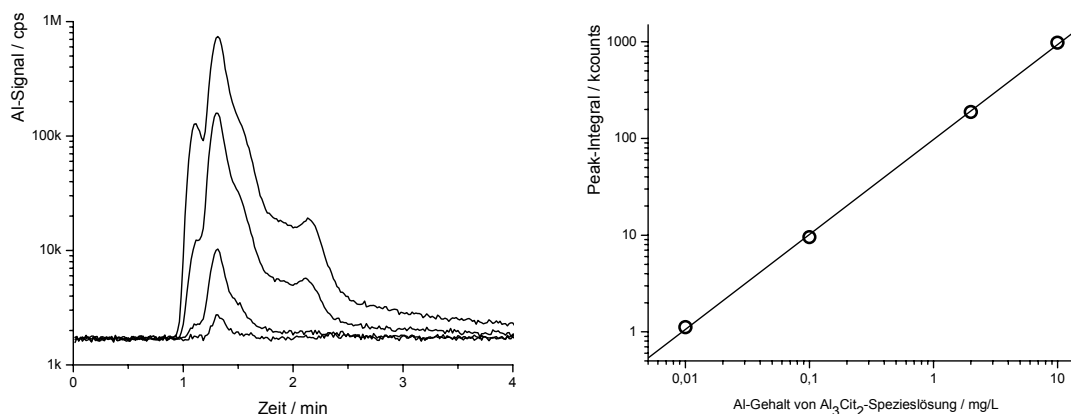


**Abb. 7.14:** Links: Chromatogramm einer neu hergestellten  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Spezieslösung in Wasser (Eluent: 70 mmol/L Nitrat). Rechts: Chromatogramm der  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Modelllösung ca. 2 Jahre später und zusätzlich zum Vergleich das Chromatogramm des Al-Cit-Modells (1:10 mit pH 4, Eluent: 80 mmol/L Nitrat mit pH 4).

Die Möglichkeit der langen Lagerung einer  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Spezieslösung ohne nennenswerte Komplexumbaureaktionen könnte den Eindruck vermitteln, dass im Vergleich mit dem  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Ion die Stabilität wesentlich höher ist. Aus Sicht der Kinetik kann klar festgestellt werden, dass das  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Ion eine wesentlich höhere Inertheit besitzt. Experimente, die

dies beweisen, werden im Rahmen der Tiron-Nachsäulenderivatisierung (Kapitel 13) durchgeführt. Da es sich bei dem  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Ion um einen kinetisch aktiven Komplex handelt, in dessen Lösung auch freies Aluminium und eine Spezies **Z** vorhanden sind, spielt auch der Störeinfluss durch die chromatographische Trennung eine Rolle. Bei Komplexen mit schneller Kinetik kann es auf der Trennsäule zu Reaktionen kommen, die versuchen, den alten Gleichgewichtszustand herzustellen. Eine Herangehensweise zur Erforschung dieser Zerfallsneigungen auf der Trennsäule ist die Verwendung von niedrigkonzentrierten Eluenten, aus denen eine lange Retentionszeit resultiert. Anhand der Ausbildung von Wanneneffekten wird es dann möglich, den Zerfall auf der Säule einzuschätzen. Da es sich bei  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  um ein Anion mit geringer Retention handelt und eine Eluentkonzentration von 5 mmol/L Nitrat zu keinen befriedigenden Retentionszeiten führt, wird über ein solches Experiment dieser Parameter kaum zugänglich.

In Abb. 7.15 sind vier Chromatogramme einer Verdünnungsreihe von  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  enthalten. Aus der rechten Graphik wird deutlich, dass die Proportionalität zwischen Komplexgehalt und detektiertem Aluminium gegeben ist. Hieraus kann gefolgert werden, dass die in der Lösung enthaltene Komplexmischung weitgehend unabhängig von der absoluten Konzentration der Ionen ist. Weiterhin wird gefunden, dass die Retentionszeit im untersuchten Bereich von vier Größenordnungen auch konstant bleibt.

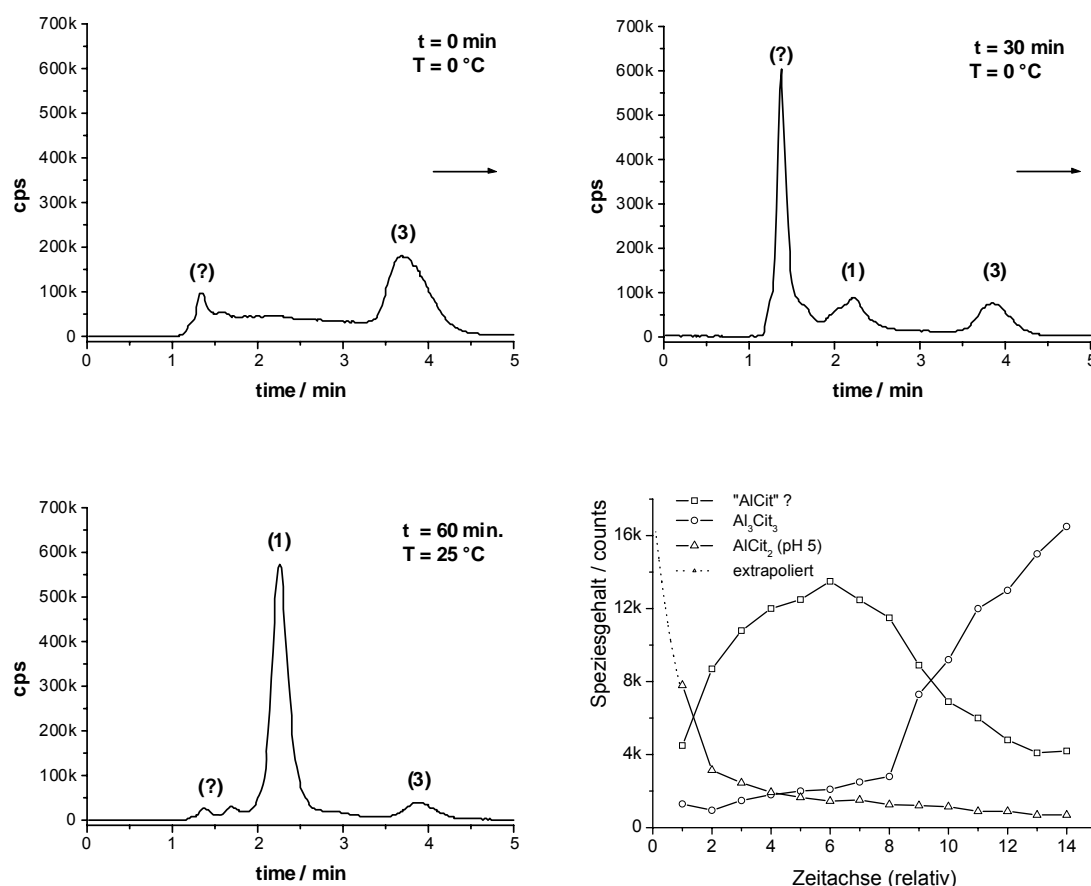


**Abb. 7.15:** Links: Chromatogramme von  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Spezieslösungen bei Al-Gehalten über vier Größenordnungen: Verdünnungseinfluss auf das Speziesbild. Trennbedingungen: Al-Gehalt 0,01 bis 10 mg/L, Trennsäule: Star-Ion A300, Eluent: 80 mmol/L Ammoniumnitrat mit pH 4 bei 1 °C. Rechts: Auftragung gemittelter Integrale aus den erhaltenen Signalfächern von je zwei Messungen in doppellogarithmischer Auftragung.

## 7.7 Chromatographische Charakterisierung der $\text{AlCit}_2$ -Spezies

Als letzte Aluminium-Citrat-Spezies soll der einkernige  $\text{AlCit}_2$ -Komplex näher betrachtet werden, der, in Abhängigkeit des pH-Wertes der Mutterlauge, in zwei Protonierungsstufen kristallin zugänglich ist. Das Komplexion kristallisiert dabei mit den Ladungen (4–) bei pH

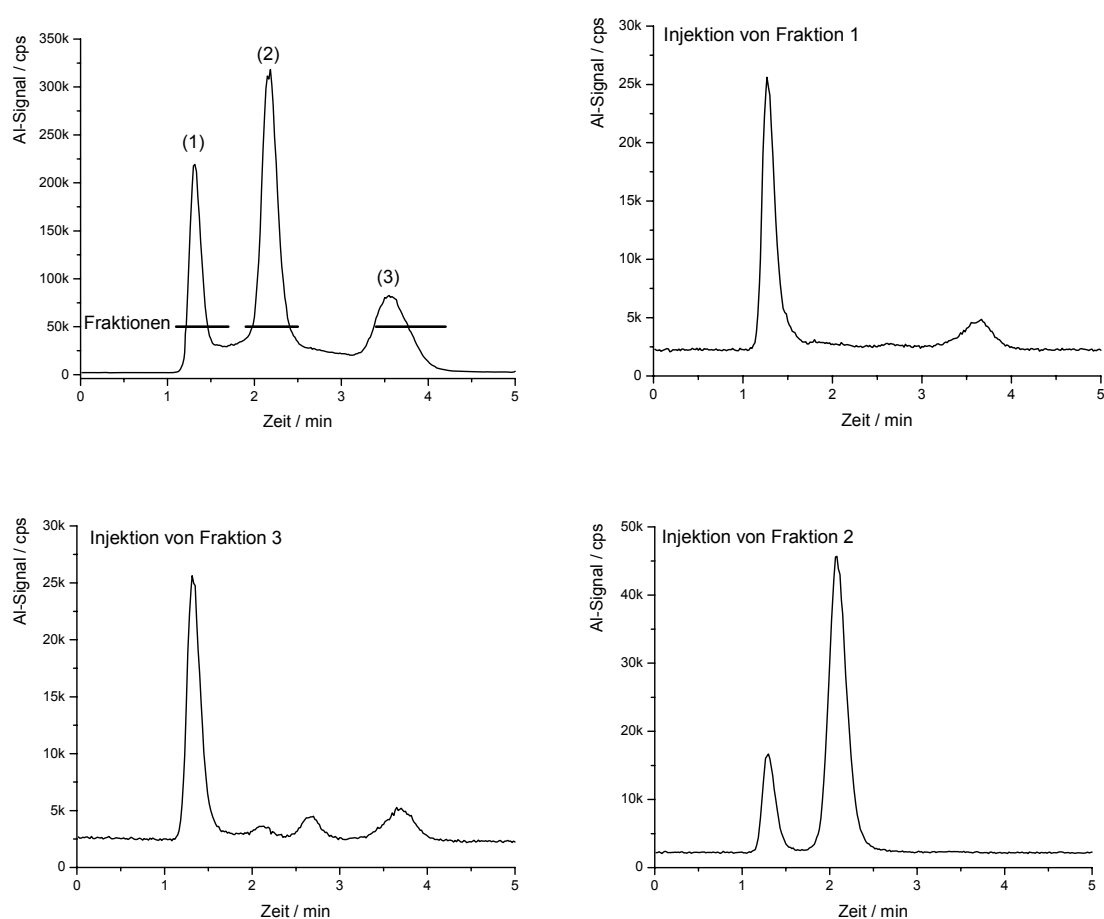
< 7 und (5–) bei pH > 7. In gelöstem Zustand ist diese Unterscheidung fast unerheblich, da sich zum aktuellen pH-Wert der Lösungs- der Protonierungsgrad schnell einstellt. Dieses Komplexion zerfällt im Vergleich mit den beiden anderen Anionen deutlich schneller, was sich bereits in Abb. 7.7 anhand der auftretenden Signale nahe der Totzeit und einem mehr oder weniger ausgeprägten Wanneneffekt zeigt. In Abb. 7.16 wird der Verlauf des Speziesabbaus und des Aufbaus der neuen Hauptspezies  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  über eine intermediäre Zwischenstufe aus den Integralauftragungen der durchgeführten chromatographischen Trennungen deutlich. Nach dem Lösen von Spezieskristallen kann bereits nach 1 min dieses Intermediat nahe der Totzeit zu großen Anteilen detektiert werden. Selbst bei einer Kühlung der Spezieslösung auf 0 °C zerfällt das  $\text{AlCit}_2$ -Ion zum größten Teil und die Konzentration des Intermediates nimmt innerhalb weniger Minuten zu. Die genaue Struktur ist noch nicht einwandfrei geklärt, wobei aufgrund von NMR-Experimenten [30] vermutet wird, dass es sich um einen instabilen Komplex „AlCit“ aus einem Aluminiumion und einem Citrat-Liganden handelt.



**Abb. 7.16:** Beispielchromatogramme zum Zerfall des  $\text{AlCit}_2$ -Komplexanions nach dem Lösen in dest. Wasser über die Zeit und Auftragung der erhaltenen Speziesgehalte vom  $\text{AlCit}_2$ -Anion, von dem Intermediat und der neu gebildeten Hauptspezies  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ . Trennbedingungen:  $\beta(\text{Al}) = 10 \text{ mg/L}$ , Trennsäule: Star-Ion A300, Eluent: 80 mmol/L Ammoniumnitrat mit pH 4 bei 1 °C.

### Argumente für den postulierten Zerfallsmechanismus

In einem Al-Cit-Modell (1:10, pH 4) können bei einer chromatographischen Trennung die gleichen Spezies gefunden werden, wie sie auch im Zerfall des  $\text{AlCit}_2$ -Komplexes auftreten (vgl. Abb. 7.16). Aus diesem Grunde sollte es auch möglich sein, mit diesem Modell analoge Umbaureaktionen nachzuweisen. Im Al-Cit-Modell liegen alle Spezies miteinander in ihrem thermodynamischen Gleichgewichtszustand vor. Eine chromatographische Trennung bedeutet für dieses Modell, dass das Gleichgewicht komplett aufgehoben wird. Aus diesem Grund reagiert jeder Komplex unter den neuen Gegebenheiten und stellt wieder ein (neues) Gleichgewicht her. Die Zeit der Einstellung des neuen Gleichgewichts hängt dabei auch von den kinetischen Eigenschaften des Chelatkomplexes ab. In Abb. 7.17 sind die Ergebnisse eines solchen Experimentes – ausgehend von dem Al-Cit-Modell (1:10, pH 4) – zu sehen. Das Eluat einer Trennung dieses Modells wurde in drei Fraktionen gesammelt, im Eisbad gekühlt und erneut injiziert.



**Abb. 7.17:** Chromatogramme eines Experimentes zur Aufklärung der Komplexumbaumechanismen. Oben links ist ein Chromatogramm des Al-Cit-Modells (1:10, pH 4) mit drei eingezeichneten Zeitfenstern zu sehen. Bei einer weiteren Trennung wurde anhand der Zeitfenster das Eluat in getrennte Probengefäße aufgefangen und erneut injiziert (die übrigen drei Chromatogramme). Trennbedingungen:  $\beta(\text{Al}) \approx 10 \text{ mg/L}$ , Trennsäule: *Star-Ion A300*, Eluent: 70 mmol/L Ammoniumnitrat mit pH 4 bei 1 °C.

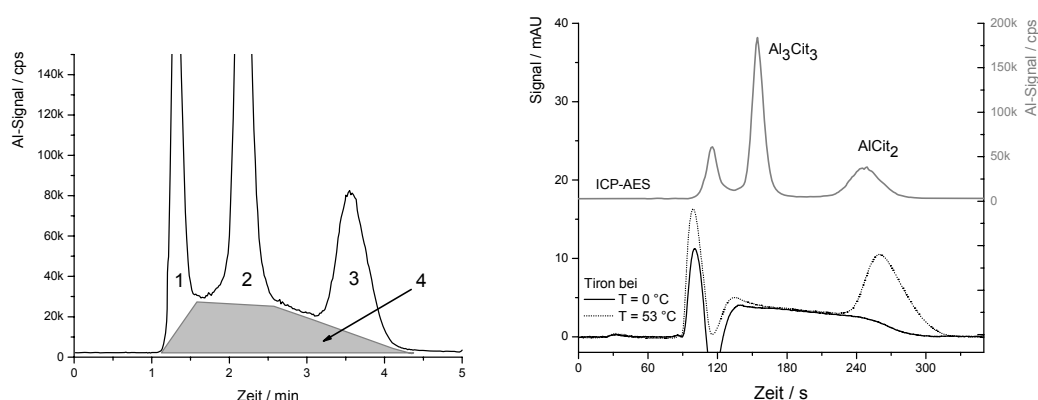
Die drei gekühlten Fraktionen werden in der Reihenfolge Signal 1, Signal 3 und Signal 2 unter den gleichen Trennbedingungen injiziert. Die resultierenden Chromatogramme sind ebenfalls in Abb. 7.17 enthalten. Ausgehend von der Annahme, dass Fraktion 1 den labilen „AlCit“-Komplex enthält und die Entstehung des stabilen  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Ions sehr lange dauert, sollte nach wiederholter Injektion die gleiche Spezies gefunden werden. In Abb. 7.17 zeigt es sich, dass diese Vermutung zutrifft (Chromatogramm oben rechts). Zusätzlich zum Signal 1 kann auch etwas  $\text{AlCit}_2$  (Signal 3) nachgewiesen werden. Die Entstehung dieser Spezies in der Fraktion ist dadurch zu erklären, dass zeitgleich zu Signal 1 auch große Mengen an freiem Citrat-Liganden aus dem Modell (1:10) eluieren. Dieser Citratüberschuss bewirkt anscheinend die Bildung des  $\text{AlCit}_2$ -Komplexes über die Rückreaktion des in Abb. 7.16 beschriebenen Spezieszerfalls.

Das Chromatogramm der Fraktion 3 aus dem Al-Cit-Modell, in der das  $\text{AlCit}_2$ -Ion enthalten ist, zeigt das gleiche Zerfallsverhalten, wie es auch für eine Lösung eines  $\text{AlCit}_2$ -Spezieskristalls gefunden werden kann. Aus  $\text{AlCit}_2$  entsteht durch Verlust eines Citrat-Liganden wahrscheinlich der „AlCit“-Komplex, der eine Ladung um 0 besitzt und damit praktisch keine Retention zeigt.

Im Chromatogramm von Fraktion 2, in der der stabile  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Komplex enthalten ist, wird neben der erwarteten Hauptkomponente auch eine erhöhte Menge an Signal 1 gefunden. Dieses Aluminium stammt jedoch nicht aus der Rückreaktion bzw. dem Zerfall des  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Ions, sondern von zerfallendem  $\text{AlCit}_2$ , das sich im Ursprungschromatogramm (Abb. 7.17a) durch einen Wanneneffekt äußert. Im Chromatogramm wird keine Bildung von  $\text{AlCit}_2$  gefunden, was darauf hindeutet, dass aufgrund fehlender freier Citrat-Liganden die Bildung aus der „AlCit“-Spezies nicht möglich ist.

Das Chromatogramm der Fraktion 2 macht deutlich, dass im Eluat neben der  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Spezies auch noch große Mengen an Aluminium enthalten sind, die aus der  $\text{AlCit}_2$ -Spezies stammen. Dies führt zu großen Fehlern in der Bestimmung der Speziesgehalte in dem Modell. Aus den Experimenten zur Aufklärung des Zerfallsmechanismus wird deutlich, dass zur Integration der chromatographischen Signale besondere Randbedingungen beachtet werden müssen. In Abb. 7.18 links ist nochmals eine Mustertrennung eines Al-Cit-Modells (1:10, pH 4) abgebildet, bei der zur verbesserten Darstellung des Wanneneffektes der untere Bereich vergrößert dargestellt ist. Zur richtigen Integration der Signalflächen muss beachtet werden, dass das Aluminium der grauen Fläche zum Integral der  $\text{AlCit}_2$ -Spezies addiert werden muss.

Der experimentelle Beweis zur gezeigten Flächenform wird mittels Tiron-Nachsäulenderivatisierung als Detektionsmethode (Kapitel 13) erbracht. Im Vorgriff auf dieses Kapitel werden an dieser Stelle bereits in Abb. 7.18 rechts Ergebnisse präsentiert. Aufgrund der hohen kinetischen Inertheit kann der  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Komplex nicht mit Tiron-Nachsäulenderivatisierung detektiert werden. Somit wird nur das Aluminium, das aufgrund des Wanneneffekts vorhanden ist, detektiert. Zusätzlich kann mittels Tiron-Detektion gezeigt werden, dass eine Unterscheidung zwischen der Stabilität von  $\text{AlCit}_2$ , was mäßig reaktiv gegen Tiron ist, und dem Aluminium des Wanneneffekts, was reaktiv gegen Tiron ist, vorliegt: Bei 0 °C Reaktionsschleifentemperatur der Nachsäulenderivatisierung kann kein  $\text{AlCit}_2$  nachgewiesen werden. Erst bei höheren Temperaturen wird die Reaktion quantitativ. Im Gegensatz dazu wird bereits bei 0 °C für das reaktive Aluminium des Wanneneffektes (entspricht Fläche 4 aus Abb. 7.18 links) ein quantitativer Umsatz gefunden (vergleichbar mit injizierten  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen).



**Abb. 7.18:** Links: Richtige Gehaltsbestimmung der Spezies einer Al-Cit-Modell-Lösung (1:10, pH 4) unter Berücksichtigung des Wanneneffekts. Das Aluminium in der mit (4) gekennzeichneten grauen Fläche stammt von der  $\text{AlCit}_2$ -Spezies und muss zu dieser addiert werden. Rechts: Im Vorgriff auf Kapitel 13 ist die unterschiedliche Umsatzrate verschiedener Al-Cit-Spezies mit einer Tiron-Nachsäulenderivatisierung zu sehen. Bei 0 °C ist die Kinetik der Derivatisierungsreaktion so weit zurückgedrängt, dass sowohl  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ , als auch  $\text{AlCit}_2$  nicht reagieren und nur das reaktive Aluminium aus dem  $\text{AlCit}_2$ -Komplexzerfall reagiert.

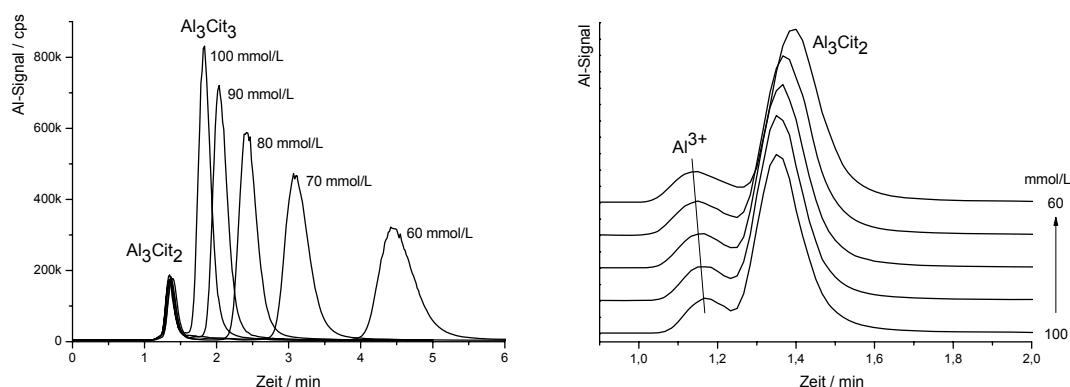
## 7.8 Ladungsbestimmungen an Modellen und gelösten Kristall-Spezies

Die Bestimmung der effektiven Ladung in Lösung der vorgestellten Speziesanionen mittels eines Retentionsmodells der Ionenchromatographie ist eine wichtige Größe zur Charakterisierung der Spezies. Als Proben dienen dabei Modelllösungen und speziesreine Kristalle. Ist in einer Modelllösung neben der Retentionszeit auch die gefundene Ladung im Vergleich mit einer bekannten kristallinen Spezies gleich, so darf die Zuordnung als gesichert gelten. Aus diesem Grund folgt in diesem Kapitelteil zunächst für jedes Kristallanion eine Ladungsbestimmung. Zusätzlich dazu werden auch die Ladungen der



Spezies im Al-Cit-Modell (1:10, pH 4) ermittelt. Die ermittelten Ladungen aus den linearen Regressionsgeraden sind in Tabelle 7.2 enthalten.

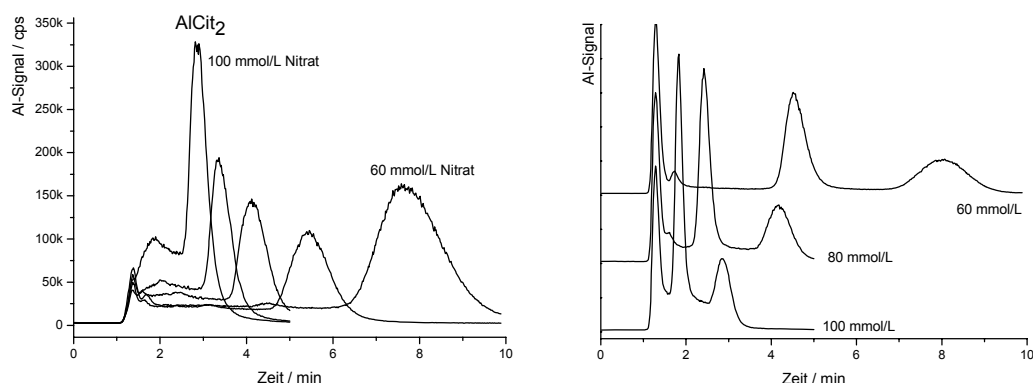
In Abb. 7.19 links sind die erhaltenen Chromatogramme einer gealterten  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Lösung abgebildet, in der sich bereits etwas  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  gebildet hat. Während die  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Spezies mit einer Kristallladung von (4–) empfindlich auf die Eluentkonzentrationsänderungen reagiert, zeigt das  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Speziesion mit einer Kristallladung von (1–) kaum Retentionszeitänderung. In Abb. 7.19 rechts werden die erhaltenen Chromatogramme einer  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Spezieslösung mit zusätzlichen freien  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen im gleichen Eluentkonzentrationsbereich gezeigt. Neben der leichten Retentionszunahme des Speziesanions zeigen sich eine Signalverbreiterung und eine leichte Verkürzung der Totzeit für  $\text{Al}^{3+}$  als Totzeitmarker. Für eine signifikante Retentionszeitzunahme sind Eluentkonzentrationen im Bereich 5 bis 30 mmol/L Nitrat sinnvoll.



**Abb. 7.19:** Chromatogramme zur Ladungsbestimmung von  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  (links) und  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  (rechts). Eluentvariation 100 mmol/L bis 60 mmol/L, pH 4.

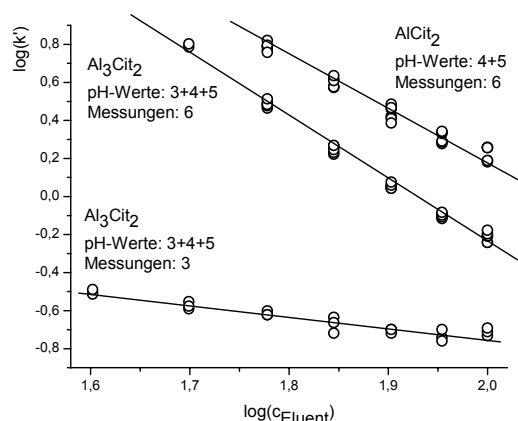
In Abb. 7.20 links sind die erhaltenen Chromatogramme für das  $\text{AlCit}_2$ -Speziesion zu sehen. Da diese Spezies innerhalb weniger Minuten zerfällt, muss die Spezieslösung vor jeder Messung frisch bereitete werden. Aus diesem Grund kann eine gewisse Variation in der absoluten Speziesmenge in diesen Proben nicht ausgeschlossen werden. Da bei diesem Experiment jedoch nur die Retentionszeit wichtig ist, bleibt dieser Einfluss unerheblich. Neben dem Signal für den  $\text{AlCit}_2$ -Komplex kann deutlich eine erhöhte Basislinie festgestellt werden, was bereits im vorhergehenden Abschnitt besprochen wurde. Im rechten Bild der Abb. 7.20 sind drei ausgewählte Chromatogramme der Al-Cit-Modelllösung (1:10, pH 4) zu sehen. In ihnen kann das gleiche Retentionsverhalten der  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ - und  $\text{AlCit}_2$ -Spezies festgestellt werden. Zusätzlich zu den besprochenen Komplexanionen kann bei niedrigeren Eluentkonzentrationen ein weiteres Signal in Al-

Cit-Modellen gefunden werden, das nahe an der Totzeit liegt. Aussagen zum Aufbau dieser Spezies liegen bislang keine vor.



**Abb. 7.20:** Chromatogramme zur Ladungsbestimmung von  $\text{AlCit}_2$  (links) und einem Al-Cit-Modell 1:10 (rechts). Eluentvariation 100 mmol/L bis 60 mmol/L, pH 4.

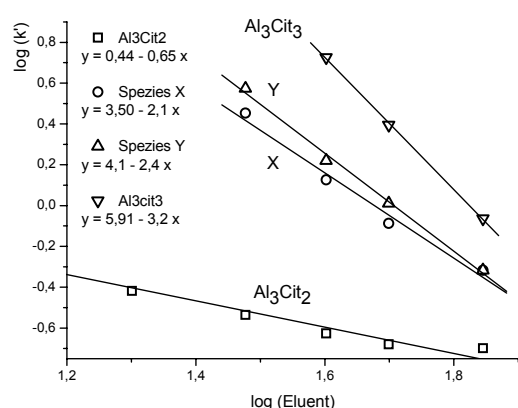
Die effektiven Speziesladungen der Komplexanionen in Lösung, die protonierbare funktionelle Gruppen aufweisen, sollten auch vom gegebenen pH-Wert des Eluenten abhängig sein. Zur Abschätzung des pH-Einflusses auf die Ladungsbestimmung wurden neben den erwähnten Experimenten bei pH 4 auch Eluenten mit pH 3 und 5 verwendet. Das Komplexion  $\text{AlCit}_2$  trägt zwei freie Carbonsäuregruppen, die einen carbonsäuretypischen pKs-Wert aufweisen sollten. Die protonierte  $\text{AlCit}_2$ -Form trägt eine Ladung von (3–), die vollkommen deprotonierte Form eine von (5–). Aus den experimentellen Ergebnissen (Tabelle 7.2) kann jedoch nicht die erwartete pH-Abhängigkeit der Speziesladung festgestellt werden. Bei pH 3 des Eluenten kann kein Komplex detektiert werden, bei pH 4 wird eine Ladung von etwa (2,7–) und bei pH 5 eine Ladung von etwa (2,5–) gefunden. Dieses Ergebnis widerspricht sogar dem vermuteten Trend. Auch für die anderen Speziesionen ( $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  und  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ ) bleibt ein eindeutiger Trend bei Variation des Eluent-pH-Wertes aus (siehe Tab. 7.2).



**Abb. 7.21:** Auftragung der  $\log(k')$ -Werte gegen die  $\log(c_{\text{Eluent}})$ -Werte zur Ladungsbestimmung nach einem Retentions-Modell der Ionenchromatographie mit den ermittelten Regressionsgeraden. Die Graphik enthält die Ergebnisse für die Anionen  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  und  $\text{AlCit}_2$  (aus pH 5 und pH 8 kristallisiert) für die drei untersuchten Eluent-pH-Werte 3, 4 und 5.

In Abb. 7.21 sind die Retentionsfaktoren der verschiedenen Speziesanionen der pH-Variation des Eluenten aufgetragen. Die Datenpunkte der Messreihen liegen im Rahmen der statistischen Unsicherheit auf gleicher Höhe. Aus diesem Ergebnis kann gefolgert werden, dass der pH-Wert im untersuchten Bereich keinen Einfluss auf die Ladungsbestimmung der Komplexanionen hat.

Durch den Speziesabbau des  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Komplexions bildet sich zunächst  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ . Nach einer gewissen Zeit treten zusätzlich die bislang nicht strukturell aufgeklärten Spezies X und Y auf, deren Ladung sich jedoch bestimmen lässt. In Abb. 7.22 sind die Retentionsfaktoren der vier genannten Speziesanionen gegen die Eluentkonzentration aufgetragen. Das Experiment zeigt, dass es sich bei X und Y um Anionen handelt, da ihre Retentionszeit mit abnehmender Eluentkonzentration stetig zunimmt. Die wahrscheinliche Kristallladung beider Ionen wird bei (3–) liegen.

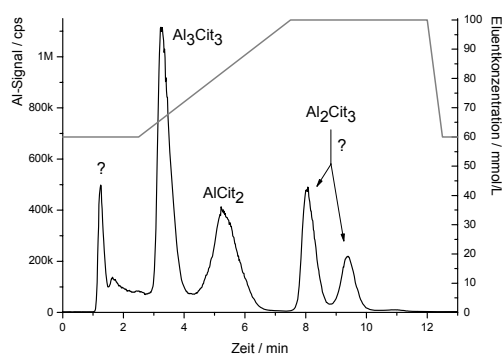


**Abb. 7.22:** Auftragung der  $\log(k')$ -Werte gegen die  $\log(c_{\text{Eluent}})$ -Werte zur Ladungsbestimmung nach einem Retentions-Modell der Ionenchromatographie mit den ermittelten Regressionsgeraden. Aus dem Speziesabbau des  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Anions entstehen  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ , X und Y. Probe: Spezieslösung nach 11 Tagen bei 40 °C gelagert.

## 7.9 Abschließende Übersicht über die Al-Citrat-Komplexe

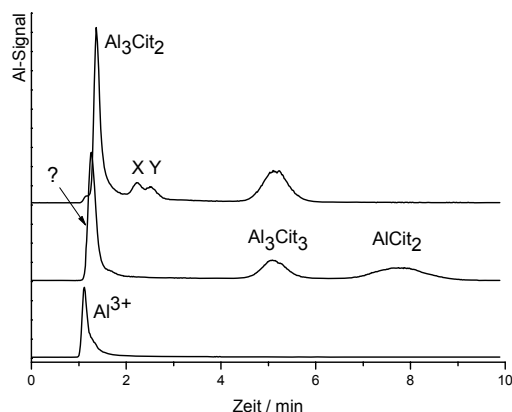
In diesem Kapitel wurden die chromatographischen Eigenschaften der drei Spezies  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ ,  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  und  $\text{AlCit}_2$  untersucht und mit einer Al-Citrat-Modelllösung verglichen. Neben diesen drei beschriebenen Kristallstrukturen existiert die Veröffentlichung einer

weiteren Spezies  $\text{Al}_2\text{Cit}_3$ , bei der es in dieser Arbeit nicht gelungen ist, sie als kristallines Material zu erhalten. Obwohl kein kristallines Material bislang vorhanden ist, können in der Mutterlauge eindeutig zwei zusätzliche Speziessignale getrennt und nachgewiesen werden (Abb. 7.23). Die Komplexladungen dieser Spezies wurden bereits in der Diplomarbeit [8] bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.2 enthalten. Mittels einer Al-zu-C-Verhältnismessung unter Zuhilfenahme des ICP-MS-Detektors ist es gelungen, für beide Spezies ein Verhältnis von 2:3 zu bestätigen. Auf die genauen experimentellen Bedingungen wird am Ende von Kapitel 9 näher eingegangen. Als Konsequenz aus diesem Ergebnis ergibt sich, dass es sehr wahrscheinlich ist, dass eines der detektierten Signale das gesuchte  $\text{Al}_2\text{Cit}_3$ -Ion darstellt. Zusätzlich dazu muss ein Ion mit gleicher Komplexstöchiometrie vorhanden sein. Dies könnte eine Verdopplung der Formeleinheit bedeuten, wodurch sich ein  $\text{Al}_4\text{Cit}_6$ -Komplex ausbilden würde. Unrealistisch ist diese Vermutung nicht, da bereits zwei Aluminium-Malat-Komplexe kristallisiert werden konnten, deren Grundstruktur auf einem  $\text{Al}_4\text{O}_6$ -Käfig (vier verknüpfte Oktaeder) zurückgeht. Alternativ dazu wäre auch eine  $\text{Al}_2\text{Cit}_3$ -Stöchiometrie denkbar, bei der jedoch eine grundlegend andere Konstitution vorliegen müsste. Bei diesen Überlegungen muss berücksichtigt werden, dass beide Ionen vergleichbare effektive Ladungen (ca. 4,7– und 4,2–) zeigen.



**Abb. 7.23:** Chromatogramm einer Mutterlauge (mit Wasser stark verdünnt) zur Kristallisation des Komplexanions  $\text{Al}_2\text{Cit}_3$ . Trennbedingungen:  $\beta(\text{Al}) \approx 20 \text{ mg/L}$ , Trennsäule: Star-Ion A300, Gradientenelution mit Ammoniumnitrat als Eluent mit pH 4 bei  $1^\circ\text{C}$ .

In Abb. 7.24 sind die Chromatogramme der in diesem Kapitel vorgestellten Komplexionen in einer vergleichenden Darstellungsform enthalten. Anhand der gestaffelten Darstellungsform wird deutlich, dass es minimale Retentionszeitunterschiede für die Ionen  $\text{Al}^{3+}$ , die Spezies (?) des Al-Citrat-Modells und für  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  gibt. Spezies **Z** kann unter diesen Elutionsbedingungen (60 mmol/L Nitrat) nicht vom  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Signal getrennt werden. Die Spezies **X** und **Y** sind deutlich sichtbar und eluieren zwischen den Komplexanionen  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  und  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  von der Trennsäule.



**Abb. 7.24:** Zwei Chromatogramme von Al-Cit-Spezieslösungen und ein Chromatogramm von freiem Al. Im Bereich der Totzeit liegen drei Signale mit ihren Retentionszeiten dicht zusammen: Freies Al (= 1,12 min), eine unbekannte Spezies aus dem Al-Cit-Modell (= 1,27 min) und das Komplexanion  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  (= 1,37 min). Trennbedingungen:  $\beta(\text{Al}) \approx 10 \text{ mg/L}$ , Trennsäule: *Star-Ion A300*, Eluent: 60 mmol/L Ammoniumnitrat mit pH 4 bei 1 °C.

In Tab. 7.2 sind die ermittelten Ladungen der verschiedenen Al-Citrat-Spezies aufgelistet. Da die Ergebnisse des Retentionsmodells von denen der Kristallstrukturbestimmung abweichen, wird in Kapitel 9.6 eine Anpassung vorgenommen. Mit der dort ermittelten Geradengleichung können die in Tab. 7.2 enthaltenen Ladungen angeglichen werden.

**Tabelle 7.2:** Zusammenfassung der Ladungsbestimmungen.

Spezies-Lösung	Spezies-Anion	Soll-Ladung	Eluent pH 3	Eluent pH 4	Eluent pH 5
$\text{Al}_3\text{Cit}_2$	$\text{Al}_3\text{Cit}_2$	1–	0,85–	0,58–	0,53–
$\text{Al}_3\text{Cit}_3$	$\text{Al}_3\text{Cit}_3$	4–	3,40–	3,06–	3,10–
Spezies X	?	-	-	2,1–	-
Spezies Y	?	-	-	2,4–	-
Al-Cit-Modell	$\text{Al}_3\text{Cit}_3$	4–	3,47–	3,11–	3,16–
Al-Cit-Modell	$\text{AlCit}_2$	4–	-	2,73–	2,56–
$\text{Al}_2\text{Cit}_3\text{-(A)}$	?	-	-	4,7–	-
$\text{Al}_2\text{Cit}_3\text{-(B)}$	?	-	-	4,2–	-
$\text{AlCit}_2$ aus pH 5	$\text{AlCit}_2$	4–	-	2,73–	2,44–
$\text{AlCit}_2$ aus pH 8	$\text{AlCit}_2$	5–	-	2,62–	2,34–

## 8 Kristallstrukturbeschreibung von zwei Al-Malaten

Im vorangegangenen Abschnitt wurden diverse Modellsysteme und Spezieskristalle aus Aluminium und Citronensäure näher untersucht. Dabei wurde bereits deutlich, dass die Kristallographie für Speziesuntersuchungen von enormer Wichtigkeit ist. Äpfelsäure als Komplexligand für Aluminium besitzt neben Citronensäure und Oxalsäure eine hohe biologische Relevanz, da diese Carbonsäure oft in Pflanzen vorkommt und mit Aluminium mehrere anionische Spezies bildet, die teilweise auch als thermodynamisch stabil angesehen werden dürfen. Weiterhin stellt Äpfelsäure ein Ligand dar, der im Vergleich mit Citronensäure eine Ethansäuregruppe weniger aufweist, ansonsten jedoch ähnlich aufgebaut ist. Diese chemische Verwandtschaft kann dazu beitragen, die Speziesausbildung dieser mehrzähligen Liganden zu verstehen.

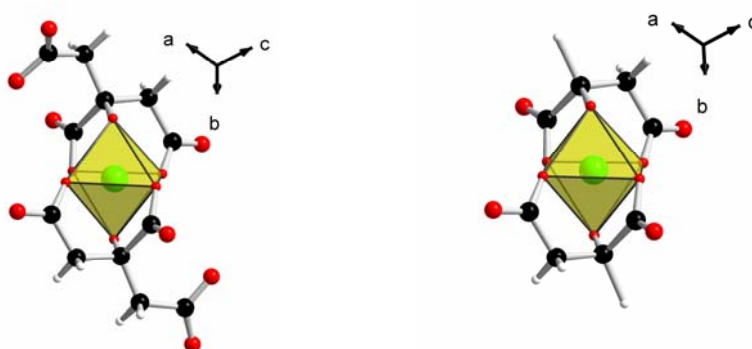
Bevor in Kapitel 9 die chromatographische Beschreibung von Al-Malat-Modellen und Al-Malat-Kristalllösungen erfolgt, soll in diesem Kapitel zunächst auf die Herstellung und die Kristallstrukturen der ersten beiden Al-Malat-Komplexanionen näher eingegangen werden.

### 8.1 Motivation zur Herstellung kristalliner Al-Malate

Durch die Untersuchungen an Al-Malat-Modelllösungen hat sich gezeigt, dass mehrere anionische Spezies in Lösung vorliegen können. Neben den chromatographischen Methoden zur Speziierung, wie Ladungsbestimmung und Al-zu-C-Verhältnis, bietet jedoch nur die röntgenographische Einkristallanalyse die Möglichkeit der zweifelsfreien Beschreibung des Komplexaufbaus. Sind die Kristallisationsbedingungen für eine Spezies gefunden, so ist es zum einen möglich, die Kristallstruktur zu ermitteln. Zum anderen liegt in der Regel im Kristall nur ein Komplexanion vor, weshalb die kristalline Spezies für chromatographische Untersuchungen als Standard dienen kann. Dabei lässt sich zunächst über die Retentionszeit die Spezies einer Modelllösung, in der mehrere Anionen vorhanden sein können, zuordnen. Eine kristalline Spezies dient aber auch über ihre bekannte Stöchiometrie und über ihre Komplexladung im Kristallverband als ein wichtiger Vergleichsstandard, der es ermöglicht, unbekannte Anionen einzuordnen. Aus diesen Gründen besteht ein großes Interesse an kristallinen Al-Malat-Spezies, da sie in gewisser Weise ‚Anker‘ darstellen, mit deren Hilfe die Gefahr von Fehlinterpretationen erheblich vermindert wird.

**Ausgangspunkt: Der Wunsch-Komplex  $\text{AlMalat}_2$ , analog zum  $\text{AlCit}_2$** 

Wird bei Citronensäure eine  $-\text{CH}_2\text{-COOH}$ -Gruppe durch ein Wasserstoffatom substituiert, handelt es sich um Äpfelsäure. Aus dieser Verwandtschaft heraus und aus der Tatsache, dass bei der Citratkoordination maximal drei funktionelle Gruppen an einem Aluminiumion koordinieren können, besteht eine begründete Vermutung der Ausbildung eines  $\text{AlCit}_2$ -analogen Malat-Komplexes. In Abb. 8.1 werden links der bekannte  $\text{AlCit}_2$ -Komplex und rechts der über Manipulation im Programm *Diamond* postulierte Komplex  $\text{AlMalat}_2$  wiedergegeben. Anhand der abgebildeten Strukturen können bereits gewisse Unterschiede herausgearbeitet werden: Während die  $\text{AlCit}_2$ -Spezies zwei freie Carbonsäuren aufweist, besitzt der Malat-Komplex keine protonierbaren freien Gruppen. Dies ist ein wichtiger Punkt, da die Ladung des Citratkomplexes von (3–) bis (5–) variieren kann. Bei der Herstellung des Komplexes wirkt sich dies deutlich aus, da im Bereich um pH 5 der Komplex mit der Ladung (4–), im Bereich um pH 8 der Komplex mit der Ladung (5–) im Kristallverband kristallisiert. In Lösung liegt die Ladung eher zwischen (3–) und (4–) und ist eventuell durch beide freien Carbonsäuregruppen vom pH-Wert der Lösung abhängig. Die für den Citrat-Komplex beschriebenen Variationsmöglichkeiten können bei dem Malat-Komplex prinzipiell nicht auftreten, weshalb er mit der fixen Ladung (3–) ein äußerst interessantes Vergleichsanion zu der Citrat-Spezies darstellen könnte.



**Abb. 8.1:** Der reale  $\text{AlCit}_2$ -Komplex links und der postulierte  $\text{AlMalat}_2$  Komplex rechts.

Leider ist es bis jetzt noch nicht gelungen, den  $\text{AlMalat}_2$ -Komplex kristallin herzustellen. Auch ist in den Modellsystemen mittels chromatographischer Methoden noch nicht zweifelsfrei bewiesen, dass dieser Komplex in Lösung gefunden werden kann. Aus Analogiebetrachtungen zum  $\text{AlCit}_2$ -Komplex, der in Modellsystemen einen deutlichen Speziesanteil stellt, sollte er aber auch existent sein.

## 8.2 Die $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Spezies

In Kristallisationsansätzen ist nicht der gewünschte mononukleare  $\text{AlMalat}_2$ -Komplex entstanden, sondern ein komplexeres Anion, bestehend aus vier verknüpften Oktaedern. Im Folgenden soll näher auf die Herstellungsbedingungen, die Kristallstruktur und später auch auf NMR- und Elementar-Analysen eingegangen werden.

### Kristallisationsbedingungen

Wichtige Rahmenbedingungen bei Kristallisationen sind das Metall-zu-Ligand-Verhältnis, der pH-Wert der Lösung, die absolute Konzentration der Stoffe, die Temperatur und Lösungsmittelzusätze. Bei Äpfelsäure muss jedoch zusätzlich beachtet werden, dass es sich um einen chiralen Liganden handelt. Neben der üblicherweise in der Natur vorkommenden L-Äpfelsäure steht alternativ auch ein racemisches Gemisch zur Kristallisation zur Verfügung. Weiterhin ist es auch denkbar, spezielle D-zu-L-Verhältnisse zur Kristallisation anzubieten. Zur Herstellung des hier beschriebenen Komplexes wird racemische Äpfelsäure verwendet.

Prinzipiell werden 1 eq Aluminiumnitrat und 2 eq DL-Äpfelsäure in wenig Wasser bei 70 °C gelöst und mit konz. Ammoniaklösung auf einen  $\text{pH} \approx 6$  eingestellt. Nach einer Reaktionszeit von einem Tag bei 70 °C wird etwa die Hälfte des Wassers abgezogen und so lange Ethanol zugesetzt, bis eine leichte Trübung gerade noch nicht bestehen bleibt. Die Mischung wird bei Raumtemperatur gelagert, wobei sich nach einigen Tagen das gewünschte kristalline Produkt bildet.

### Kristallstrukturbeschreibung

Das Grundgerüst des  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Komplexes besteht aus vier Aluminiumionen, die jeweils oktaedrisch von Sauerstoff umgeben sind. Die beiden inneren Oktaeder sind kantenverknüpft, die beiden äußeren spitzenverknüpft mit je einem der inneren Oktaeder. In Abb. 8.2 wird das durch die Einkristallmessung gefundene Komplexanion gezeigt. Die Aluminiumionen sind grün dargestellt, die von je sechs Sauerstoffen umgeben sind, die in diesem Anion ausnahmslos aus dem Malat-Liganden stammen. Werden nur die Aluminiumionen und die Sauerstoffionen betrachtet, die an der Oktaederverknüpfung beteiligt sind, wird ein  $\text{Al}_4\text{O}_6$ -Käfig erkennbar. Wenn einer der äußeren Oktaeder weggelassen wird, gelangt man zur Komplexstruktur der beiden polynuclearen Al-Citrate  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  und  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ . Sie können als unvollständiger  $\text{Al}_4\text{O}_6$ -Käfig beschrieben werden. In Abb. 8.2 rechts ist die Anionenstruktur nochmals in reduzierter Form wiedergegeben,



wodurch die beschriebene Käfigstruktur deutlicher wird. Dieser Käfig wird von je drei D- und drei L-Malaten umschlossen. Da es sich um ein Molekülion mit einem Inversionszentrum handelt, sind die D- und L-Formen jeweils punktsymmetrisch gegenüber angeordnet. Wichtig ist weiterhin die Beobachtung, dass die Sauerstoffe des  $\text{Al}_4\text{O}_6$ -Käfigs aus den Alkoholgruppen der Äpfelsäuren stammen. Ein analoges Verhalten wird bei den beiden Al-Citrat-Komplexen  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  und  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  gefunden. Auch bei ihnen stammt der verknüpfende Sauerstoff aus der Hydroxygruppe der Citronensäure. Da neben der Hydroxygruppe auch beide Carbonsäuregruppen jeder Äpfelsäure am Komplexaufbau beteiligt sind, bleiben keine protonierbaren Gruppen übrig. Dies ist von Bedeutung, da das Komplexion in Lösung dadurch ebenfalls die hohe negative Ladung (6-) tragen muss. Bei den in der Literatur beschriebenen Al-Citrat-Komplexen ist dies nicht unbedingt der Fall, da entweder freie funktionelle Gruppen vorhanden sind, oder sich  $\text{H}_2\text{O}$ - oder  $\text{OH}$ -Moleküle am Oktaederaufbau beteiligen, die als einzähnige Liganden kritisch betrachtet werden müssen, da sie prinzipiell protonierbar sind. Bei  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$  handelt es sich daher um ein hochgeladenes Anion, das in der Kristallstruktur und in Lösung die gleiche Ladung aufweist, die sich voraussichtlich gleichmäßig über das gesamte Anion verteilen wird. Ein entsprechender Hinweis auf die Ladungsverteilung lässt sich aus einer Kalotten-Darstellung des Anions entnehmen, bei der über die gleichmäßige Verteilung und Raumausdehnung der Carbonylsauerstoffe auch auf eine entsprechende Ladungsverteilung geschlossen werden darf. Der Wunschkomplex  $\text{AlMalat}_2$ , der keine protonierbaren Gruppen trägt, konnte zwar nicht erhalten werden, jedoch entspricht der  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Komplex auch dieser Vorstellung. Weiterhin wird in dem  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Komplex auch eine 3er Koordination von nur einem Liganden zu nur einem Al-Ion gefunden, weshalb die Vermutung der Existenz des  $\text{AlMalat}_2$ -Komplexes immer noch berechtigt bleibt.

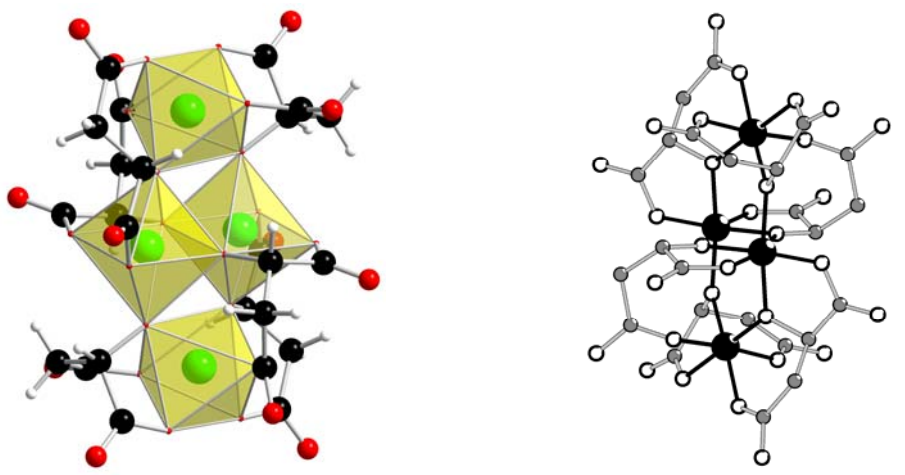
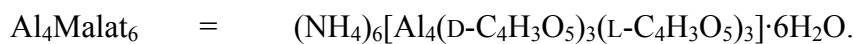


Abb. 8.2: Diamond-Darstellungen des  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Komplexanions in zwei Versionen.

### Kristallographische Daten zum Al<sub>4</sub>Malat<sub>6</sub>-Komplex

Es sollen nun wichtige kristallographische Daten aus der Einkristallbestimmung genannt werden. Aus den gefundenen Atomen und der daraus ermittelten Summenformel lässt sich folgende ausführliche Formel der Kristallzusammensetzung angeben:



Kristallographische Daten sind abrufbar unter: CCDC 645992

**Tabelle 8.1:** Ausgewählte kristallographische Daten zum Al<sub>4</sub>Malat<sub>6</sub>-Komplex.

Parameter	Al <sub>4</sub> Malat <sub>6</sub>
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>54</sub> Al <sub>4</sub> N <sub>6</sub> O <sub>36</sub>
Molgewicht / g/mol	1110,65
Kristallgröße / mm	0,54×0,24×0,15
Form, Farbe	prism, farblos
Temperatur / K	193(2)
Wellenlänge λ / Å	0,71073
Diffraktometer	IPDS I
2θ <sub>max</sub>	51,94
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	9,974(1)
<i>b</i> / Å	10,721(1)
<i>c</i> / Å	12,332(1)
α / deg	102,51(1)
β / deg	112,16(1)
γ / deg	104,44(1)
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	1109,5(2)
<i>Z</i>	1
ρ <sub>berechnet</sub> / g/cm <sup>3</sup>	1,662
Abs.koeff μ / 1/mm	0,227
Absorptionskorrektur	semi-empirisch
Index Bereich <i>h,k,l</i>	–12/ 12, –13/12, –15/15
Reflexe gemessen	9867
Unabhängige Reflexe	4040
Beobachtete Reflexe ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	3122
Genutzte Reflexe	4040
<i>restraints</i>	29
Parameter	399
<i>R</i>	0,0449
<i>R</i> <sub>w</sub>	0,1250
GOF	1,052
Δρ <sub>max</sub> /Δρ <sub>min</sub> / e/Å <sup>3</sup>	1,103/–0,472
Berücksichtigung der H-Atome	C-H berechnet; N-H, O-H verfeinert

### Pulver-Diffraktometrie

Neben der Einkristall-Analyse, die zur Klärung des generellen Komplexaufbaus wichtig ist, stellt die Pulverdiffraktometrie eine weitere wichtige röntgenographische Technik dar, mit der die Speziesreinheit einer Kristallisation schnell überprüft werden kann. Nach einer erfolgten Einkristallbestimmung kann über die erhaltenen Kristalldaten ein Pulverdiffraktogramm berechnet werden, das leicht Abweichungen zu dem untersuchten Kristallansatz aufdeckt.

### 8.3 Die $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Spezies

Die beschriebene  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Spezies besteht aus je drei D- und L-Äpfelsäureeinheiten. Der Versuch, einen analogen Komplex mit enantiomerenreiner Äpfelsäure aufzubauen, kann nicht erfolgreich sein, da es sich bei  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$  um ein Ion mit Inversionszentrum handelt und das racemische Verhältnis des Edukts auch im Komplex wieder gefunden wird. Eine vergleichbare Spezies aus enantiomerenreiner Äpfelsäure müsste daher eine andere Verknüpfung aufweisen. Bei Kristallisationsversuchen mit enantiomerenreiner Säure werden jedoch Kristalle mit einer anderen Komplexstöchiometrie erhalten. Aus Einkristalluntersuchungen wird ein  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Anion gefunden, das den gleichen  $\text{Al}_4\text{O}_6$ -Käfigaufbau wie das  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anion besitzt (siehe Abb. 8.3).

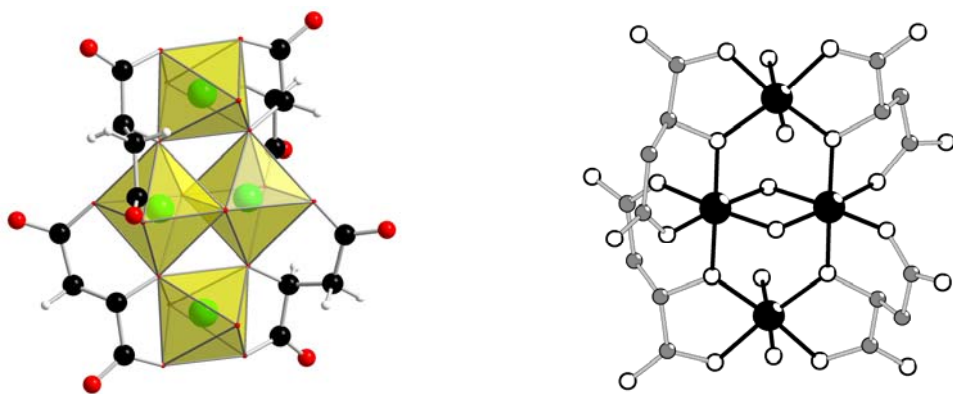


Abb. 8.3: Diamond-Darstellungen des  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Komplexanions in zwei Versionen.

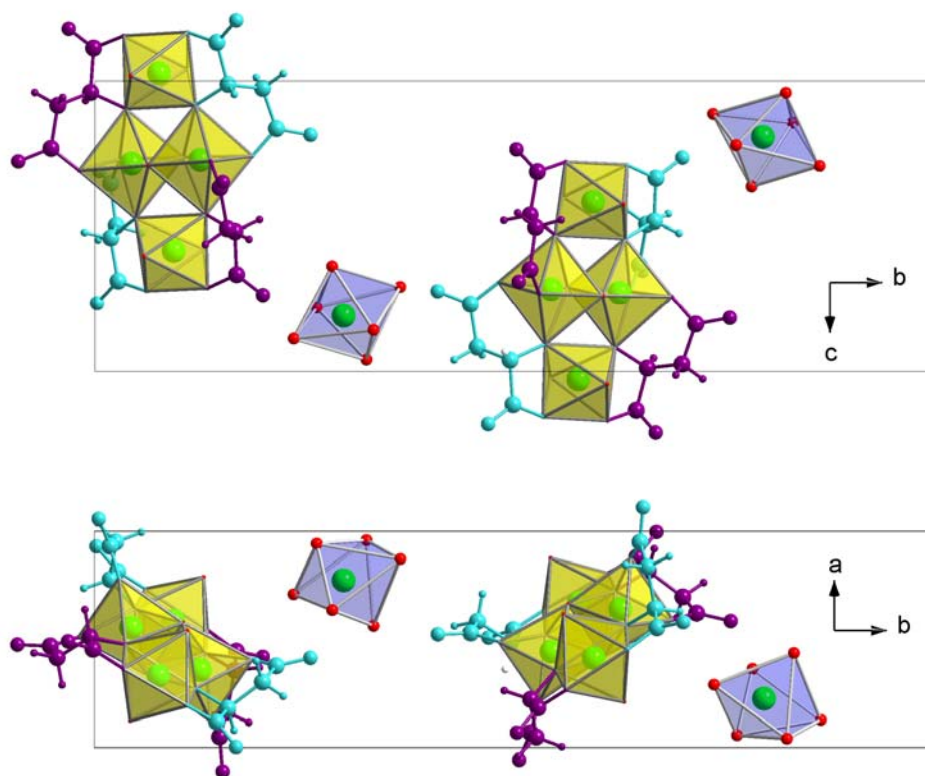
### Kristallisationsbedingungen

Das  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Anion kann mit zwei verschiedenen Kationen kristallisiert werden. Wird Ammoniak als Base verwendet, so lagern sich Aluminiumhexaaquoionen als Kationen in den Kristallverband ein. Alternativ ist es auch möglich, Imidazol als Base zu verwenden. Dann wird als Kation nur das Imidazoliumion gefunden. Es werden 1 eq Aluminiumnitrat und 1 eq L-Äpfelsäure bei Raumtemperatur in Wasser gelöst. Danach erfolgt eine Einstellung auf  $\text{pH} \approx 3$ , was entweder mittels Ammoniaklösung oder einer konzentrierten

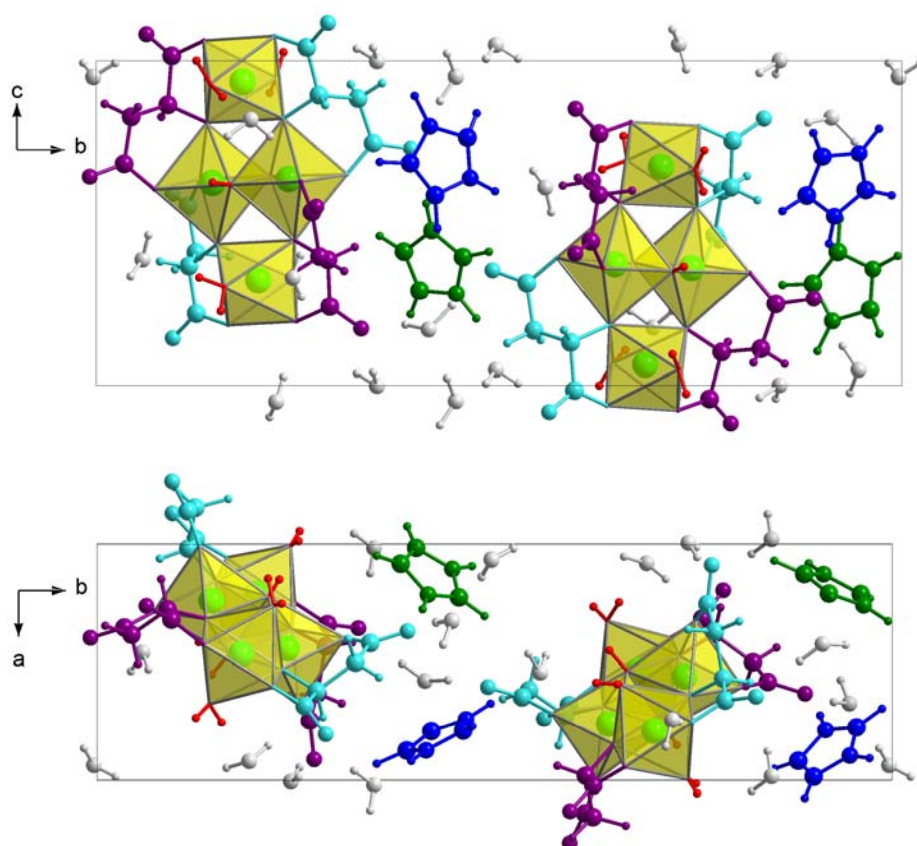
Imidazolösung durchgeführt werden kann. Nach einigen Tagen wird das gewünschte kristalline Produkt erhalten, wobei mit Imidazol als Base ein feinkristallines Pulver, mit Ammoniak eckige nadelförmige Kristalle erhalten werden.

### **Probleme durch Fehlordnungen im Kristallgitter**

Leider werden in der Ammoniakvariante mit den eingelagerten Aluminiumkationen Fehlordnungen bei der Einkristallanalyse gefunden, die eine vollständige Strukturbestimmung nicht möglich machen. Ein Grund hierfür sind die Gitterplätze zwischen den Komplexanionen. Neben dem Aluminiumhexaaquokationen besteht anscheinend die Möglichkeit zur variablen Position dieser Bereiche mit Wasser und Nitrationen. Im Gegensatz zu diesen Gitterbereichen kann das Komplexanion sicher bestimmt werden, da es sich um eine definierte und starre Struktur handelt, die immer gleich im Kristallverband eingelagert ist (Abb. 8.4). Aufgrund der Fehlordnungen ist es anhand der verfügbaren Strukturdaten nicht möglich, für diese Kristalle eine exakte Summenformel anzugeben. Aufgrund der starren Position der Komplexanionen und der  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$ -Kationen ist es jedoch möglich, abzuschätzen, dass sich zwecks Ladungsausgleichs ein weiteres Nitration pro Komplexanion und zusätzliche Wassermoleküle im Kristallverband befinden müssen. Auf der Suche nach einem fehlordnungsfreien Kristall sind verschiedene Wege denkbar: Variation des pH-Wertes, der Stöchiometrie oder der Base. Diverse Kristallisationsversuche haben über chromatographische Messungen gezeigt, dass in den meisten Fällen Aluminium als Kation eingelagert wurde und es sich wahrscheinlich um die bereits bekannte Struktur mit Fehlordnungen handeln wird. Erst die Nutzung von Imidazol als Base führte zu einem anderen Kristallhabitus und zu einer deutlichen Reduzierung des  $\text{Al}^{3+}$ -Signals in den Chromatogrammen. Über die Einkristallanalyse des Imidazol-Ansatzes kann gezeigt werden, dass es sich um das gleiche Komplexanion  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  handelt, diesmal jedoch ausschließlich mit Imidazoliumionen und ohne Aluminiumhexaaquoionen als Kationen (Abb. 8.5). Mit Imidazol als Base wird nicht nur die Fehlordnung beseitigt, sondern zusätzlich wird eine qualitativ sehr gute Einkristallanalyse erhalten, was daran liegt, dass sich das Imidazolium-Ion mittels Wasserstoffbrückenbindungen von eingelagertem Wasser optimal in die Zwischengitterplätze der Komplexanionen einfügt. Dem guten Zusammenspiel der Ionengrößen und der Starrheit beider Ionen ist es wohl zu verdanken, dass auch die Wasserstoffatome der Wasserstoffbrückenbindungen lokalisiert werden können.



**Abb. 8.4:** *Diamond*-Darstellung von  $\text{Al-Al}_4\text{Malat}_6$  im Kristallverband aus zwei Perspektiven.



**Abb. 8.5:** *Diamond*-Darstellung von  $\text{Imi-Al}_4\text{Malat}_4$  im Kristallverband aus zwei Perspektiven.

### Kristallstrukturbeschreibung

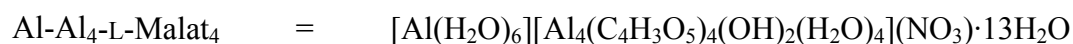
Wie bereits erwähnt, wird aus beiden Kristallisationsvarianten das gleiche Speziesanion  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  erhalten. Es besteht aus dem gleichen  $\text{Al}_4\text{O}_6$ -Käfig wie das  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anion. Aus diesem wiederholten Auftreten des Strukturelements darf geschlossen werden, dass es sich um eine besonders günstige Verknüpfung in der Al-Speziesanalytik von mehrzähligen Carbonsäuren handeln wird. Durch die veränderte Stöchiometrie ist in diesem Anion die Anzahl der funktionellen Gruppen jedoch zu gering, als dass alle Oktaederecken mit Sauerstoffen aus Malationen besetzt sein könnten. Aus diesem Grund werden in dieser Struktur auch  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{OH}$ -Liganden gefunden. Während in Abb. 8.4 die entsprechenden Protonen aufgrund der problembehafteten Strukturbestimmung nicht gefunden werden können, sind in Abb. 8.5 die im Komplex gebundenen zusätzlichen Liganden (rot markiert) deutlich zu sehen. Analog zu den Al-Citrat-Komplexen und dem  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Komplex zeigt sich auch hier, dass die vier Sauerstoffatome der Spitzenverknüpfung ausschließlich mit den Hydroxygruppen der Äpfelsäure gebildet werden. Im Gegensatz zum  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$  kann in diesem Anion jedoch kein Malat-Ligand gefunden werden, der nur an einem Aluminiumion gebunden ist. Die verbrückende Eigenschaft des Liganden ist in diesem Komplex daher für jedes Malation gegeben.

### Wichtige kristallographische Daten

Tabelle 8.2 enthält wichtige Daten zu den beiden Einkristallbestimmungen. Da die Strukturbestimmung zu Al- $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  aufgrund der Fehlordnungen im Kristall nicht vollständig gelöst ist, bleibt in der vorgeschlagenen Summenformel eine gewisse Unsicherheit bestehen. Im Vergleich mit der gut bestimmbaren Imidazol-Variante können aber dennoch Ähnlichkeiten beider Komplexe gefunden werden. So stimmen die Längenmaße der Elementarzelle sowie die Winkel in etwa überein, was darauf schließen lässt, dass das primäre strukturbestimmende Element das Komplexanion sein wird. Aus den über die Einkristallanalyse bestimmten Atomen lassen sich folgende Summenformeln aufstellen:



Kristallographische Daten sind abrufbar unter: CCDC 645994



Kristallographische Daten sind abrufbar unter: CCDC 645993

**Tabelle 8.2:** Ausgewählte kristallographische Daten zu den beiden Al<sub>4</sub>Malat<sub>4</sub>-Komplexvarianten.

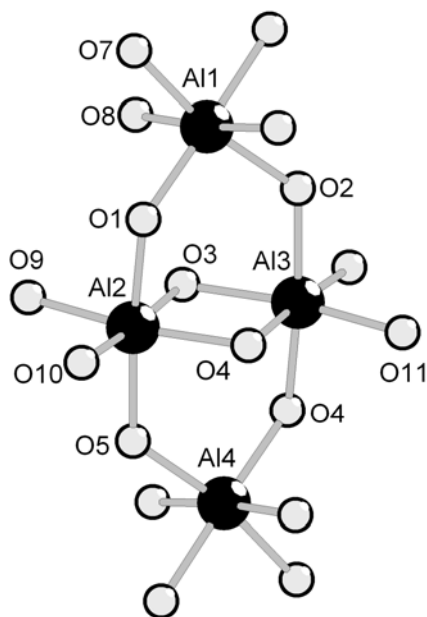
parameter	Al-Al <sub>4</sub> Malat <sub>4</sub>	Imi-Al <sub>4</sub> Malat <sub>4</sub>
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>60</sub> Al <sub>5</sub> NO <sub>48</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> Al <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>33</sub>
Molgewicht / g/mol	1169,55	1002,55
Kristallgröße / mm	0,37×0,07×0,02	0,31×0,15×0,10
Form, Farbe	Nadeln, farblos	Plättchen, farblos
Temperatur / K	100(2)	100(2)
Wellenlänge $\lambda$ / Å	0,71073	0,71073
Diffraktometer	IPDS II	IPDS II
$2\theta_{\max}$	50,00	50,00
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub>
<i>a</i> / Å	7,8249(5)	7,7596(5)
<i>b</i> / Å	29,447(2)	25,290(1)
<i>c</i> / Å	10,5022(7)	10,5393(7)
$\alpha$ / deg	90	90
$\beta$ / deg	105,199(5)	104,855(5)
$\gamma$ / deg	90	90
<i>V</i> / Å <sup>3</sup>	2335,2(3)	1999,1(2)
<i>Z</i>	2	2
$\rho_{\text{calculated}}$ / g/cm <sup>3</sup>	1,663	1,665
Abs.koeff $\mu$ / 1/mm	0,252	0,235
Absorptionskorrektur	semi-empirisch	numerisch
Index-Bereich <i>h,k,l</i>	–8 / 9, –36 / 35, –12 / 12	–9 / 9, –30 / 30, –12 / 12
Reflexe gemessen	12177	25949
Unabhängige Reflexe	7977	7047
Beobachtete Reflexe ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	6547	6287
Genutzte Reflexe	7977	7047
<i>restraints</i>	16	3
Parameter	469	752
Flack-Parameter	0,1(2)	–0,05(9)
<i>R</i>	0,0616	0,0237
<i>R<sub>w</sub></i>	0,1718	0,0488
GOF	1,008	0,931
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}$ / e/Å <sup>3</sup>	0,508/–0,613	0,256/–0,222
Berücksichtigung der H-Atome	C-H berechnet, O-H nicht lokalisiert	C-H berechnet, O-H verfeinert

#### 8.4 Abstände und Winkel in den Speziesanionen des Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Käfig-Typs

In den Tabellen 8.1 und 8.2 sind wichtige kristallographische Daten enthalten. Nun sollen zusätzlich ausgewählte Atomabstände und Winkel der gebildeten Komplexanionen näher betrachtet werden (Tabelle 8.3). Neben den drei Al-Malat-Kristallen erscheint es sinnvoll, die in der Literatur bereits beschriebenen Al-Citrate ebenfalls mit in den Vergleich einzubeziehen. Ein solcher Vergleich ist zulässig, da zum einen der Al<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Käfig in allen Strukturen gefunden werden kann und zum anderen auch eine Vergleichbarkeit der

Liganden Citrat und Malat gegeben ist. Zur Visualisierung des jeweilig betrachteten Parameters ist in Abb. 8.6 der relevante Ausschnitt des Anions abgebildet, wie er in allen untersuchten Spezies vorkommt (bei den beiden Al-Cit-Komplexen muss das Oktaeder um Al4 weggelassen werden). Weiterhin soll die im Bild verwendete willkürliche Nummerierung der Atome die Vergleichbarkeit vereinfachen.

Aus den in der Tabelle aufgeführten Abständen lässt sich entnehmen, dass im Allgemeinen ähnliche Abstände bei allen Speziesanionen vorliegen. Die kleinen Differenzen können neben der vorhandenen Messunsicherheit vor allem auf die unterschiedlich verknüpften Liganden zurückgeführt werden. Dies zeigt sich beispielsweise in den beiden Abständen Al1-O1 und Al1-O2, die signifikant andere Werte haben. Als ein Grund kann der nicht immer symmetrische Aufbau der Komplexanionen angeführt werden. Auch bei den Winkeln wird deutlich, dass bei allen Speziesanionen der Trend gleich verläuft. In einer oktaedrischen Umgebung sollte sich bei der Betrachtung von O-Al-O ein Winkel von  $90^\circ$  ergeben. Dass es hier Abweichungen gibt, liegt sehr wahrscheinlich an der Konstitution der mehrzähligen Liganden. Als letztes sei der Torsionswinkel O-Al-Al-O erwähnt, der in der Ebene der mittleren Aluminiumoktaeder liegt und idealer Weise  $0^\circ$  aufweisen sollte. Abweichung von diesem Nullwert lassen einen Komplexaufbau mit gewissen Spannungen in den Oktaederverknüpfungen vermuten. Bei dem Kristall  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  beträgt der angesprochene Torsionswinkel etwa  $9,4^\circ$ . Trotz dieser starken Abweichung gehört diese Spezies zu den stabilsten untersuchten Anionen, weshalb hier anscheinend keine direkte Abhängigkeit zwischen Winkelabweichung und Stabilität besteht.



**Abb. 8.6:** Darstellung des  $\text{Al}_4\text{O}_6$ -Käfigs als Hauptstrukturelement der Malatspezies. Die getroffene Atombenennung erlaubt eine vergleichende Betrachtung der Atomabstände und Winkel in den verschiedenen Citrat- und Malat-Speziesanionen.



**Tabelle 8.3:** Ausgewählte Atomabstände und Winkel verschiedener Al-Carbonsäure-Speziesanionen.

Abstand / Å	Al <sub>3</sub> Cit <sub>3</sub> aus Lit. [26]	Al <sub>3</sub> Cit <sub>2</sub> aus Lit. [29]	Al <sub>4</sub> Malat <sub>6</sub> (1)	Al-Al <sub>4</sub> Malat <sub>4</sub> (2a)	Imi-Al <sub>4</sub> Malat <sub>4</sub> (2b)
Al1-Al2	3,348(2)	3,457(2)	3,463(1)	3,425(2)	3,4339(9)
Al2-Al3	2,909(3)	2,841(3)	2,879(1)	2,847(2)	2,8496(8)
Al1-Al4	---	---	6,212(2)	6,215(2)	6,247(1)
Al1-O1	1,850(5)	1,851(4)	1,922(2)	1,887(3)	1,889(2)
Al1-O2	1,883(6)	1,897(5)	1,860(2)	1,905(4)	1,869(1)
Al2-O3	1,878(5)	1,849(5)	1,848(2)	1,848(4)	1,843(2)
Al2-O9	1,848(5)	1,865(5)	1,849(2)	1,883(4)	1,910(2)
Al1-O8	1,846(5)	1,937(4)	1,944(2)	1,919(4)	1,936(2)
Al1-O7	1,935(6)	1,866(5)	1,920(2)	1,882(4)	1,891(2)
O1-O2	2,678(8)	2,844(6)	2,849(3)	2,930(2)	2,896(2)
O3-O4	2,373(4)	2,335(5)	2,337(3)	2,344(5)	2,340(2)
O9-O10	2,837(6)	2,692(5)	2,763(3)	2,709(5)	2,698(2)
<b>Winkel / deg.</b>					
Al1-O1-Al2	130,9(2)	131,3(2)	129,1(1)	128,6(2)	128,12(8)
Al1-O2-Al3	127,7(3)	129,7(2)	126,7(1)	127,7(2)	129,52(8)
Al2-O3-Al3	102,6(2)	101,2(2)	101,9(1)	100,9(2)	101,04(8)
O9-Al2-O10	98,2(2)	91,9(2)	94,90(9)	91,8(2)	90,73(7)
O7-Al1-O8	85,9(2)	88,0(2)	88,88(9)	88,4(2)	89,43(7)
O1-Al2-O5	177,3(2)	175,6(2)	171,93(8)	178,2(2)	178,70(7)
O3-Al2-O4	77,6(2)	78,2(2)	78,12(9)	78,9(2)	79,03(7)
O10-Al2-Al3-O11	-9,4(3)	3,6(3)	-5,01(15)	-4,2(3)	-3,18(11)

## 8.5 NMR-Experimente

Neben der erwähnten Pulverdiffraktometrie bietet sich auch die NMR-Technik zur schnellen Identitätsprüfung einer kristallisierten Spezies an. Dabei besteht prinzipiell die Möglichkeit der Aufnahme von <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>27</sup>Al-Spektren, wobei teilweise besondere Bedingungen beachtet werden müssen, auf die nun zunächst eingegangen werden soll.

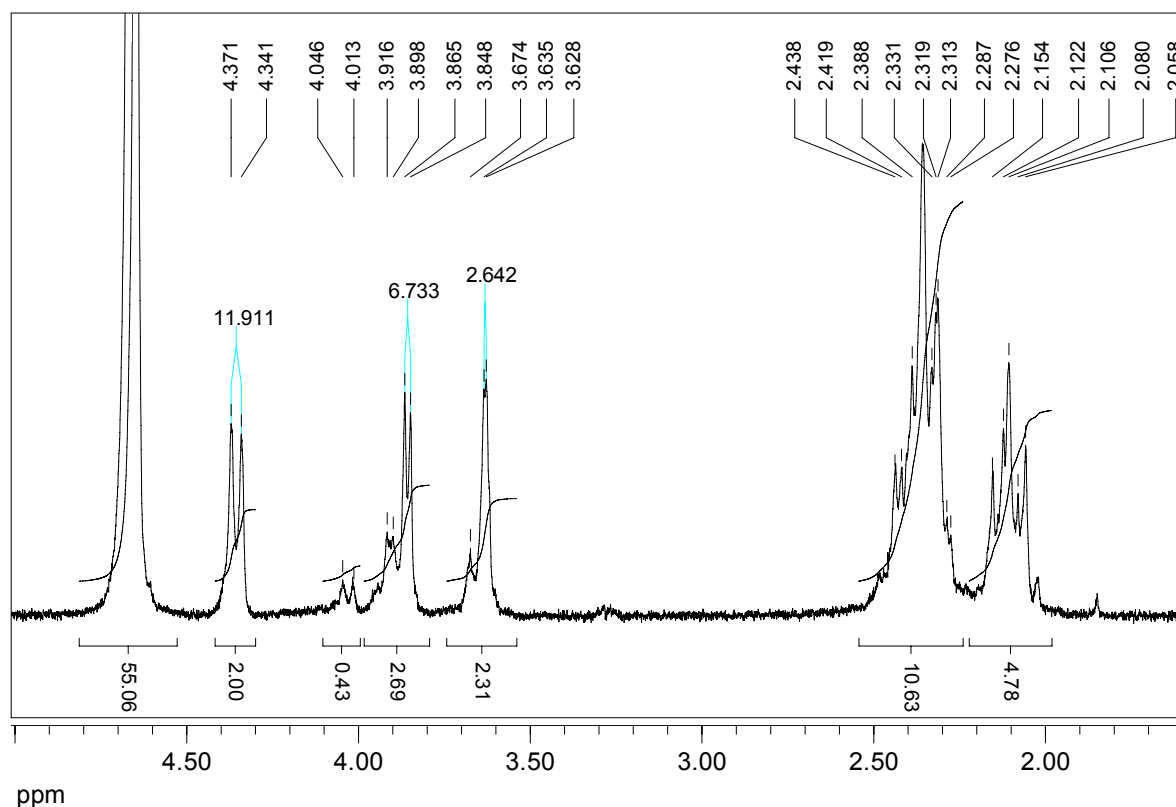
### NMR-Messbedingungen

Die beiden hier untersuchten kristallinen Al-Malat-Spezies unterliegen nach dem Auflösen in Wasser gewissen Speziesumbaureaktionen. Während bei Al<sub>4</sub>Malat<sub>4</sub> aufgrund der thermodynamischen Stabilität des Komplexanions sich ein neues Gleichgewicht einstellt,

bei dem  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  noch die Hauptspezies ausmacht, zerfällt ein gelöster  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Kristall komplett und es bilden sich diverse Zwischenstufen, die letztlich in einer neuen Hauptspezies enden. Die Geschwindigkeit der Komplexbaureaktionen ist gewöhnlich stark temperaturabhängig, weshalb es sich anbietet, die Messung bei tiefen Temperaturen durchzuführen. Da jedoch aus Gründen der Löslichkeit und der Vergleichbarkeit mit bereits publizierten NMR-Messungen deuteriertes Wasser als Lösungsmittel Verwendung findet, kann nicht unter dem Gefrierpunkt gemessen werden. Neben den angesprochenen Punkten zeigt sich bei der  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Spezies der Effekt, dass sich die chemische Verschiebung im  $^1\text{H}$ -NMR einer CH-Gruppe bei Raumtemperatur so stark verändert, dass sie nicht mehr von dem  $\text{H}_2\text{O}$ -Signal getrennt wiedergegeben wird. Auch aus dieser Temperaturabhängigkeit ist es von Bedeutung, bei niedriger Temperatur zu messen. Aus diesem Grund wurden die Spektren bei einer Temperatur von  $5\text{ }^\circ\text{C}$  aufgenommen. Aufgrund der Komplexbaureaktionen ist es weiterhin wichtig, die Messungen sofort nach dem Auflösen der Kristalle durchzuführen. Auch die Aufnahme der Spektren sollte in wenigen Minuten erfolgen, was bei  $^1\text{H}$ -NMR-Messung ohne Probleme zu bewältigen ist. Für ein  $^{13}\text{C}$ -NMR liegt die Messzeit deutlich länger, wobei noch hinzukommt, dass sich die  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Verbindung nur wenig löst. Die Spezieskonzentration reicht dann aufgrund der schlechten Empfindlichkeit der Methode nicht für ein brauchbares  $^{13}\text{C}$ -NMR aus.

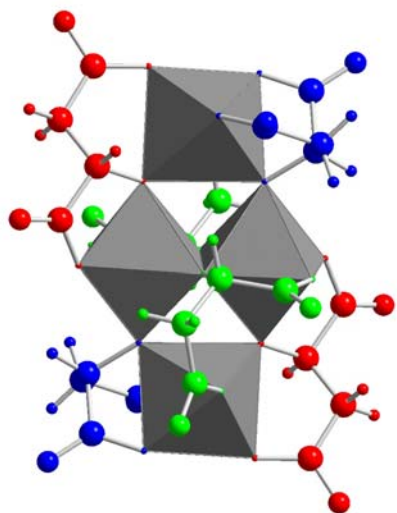
### **$^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -Spektren der $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Spezies**

Das Speziesanion besitzt ein Inversionszentrum, weshalb sich die gegenüberliegenden Malat-Liganden in gleicher chemischer Umgebung befinden. Dabei handelt es sich bei diesen drei Paaren um je einen D- und je einen L-Malat-Liganden. Da der Ligand vollkommen deprotoniert vorliegt, sind nur noch drei Protonen der Äpfelsäure vorhanden, die im  $^1\text{H}$ -NMR Signale ergeben. In Abb. 8.7 ist das  $^1\text{H}$ -NMR von frisch gelösten Spezieskristallen zu sehen.



**Abb. 8.7:**  $^1\text{H}$ -NMR von frisch gelöstem  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Kristall in  $\text{D}_2\text{O}$

Die Protonen der  $-\text{CH}(\text{OH})$ -Gruppe befinden sich im Bereich von 3,5 ppm bis 4,5 ppm. Sie bilden drei Gruppen, wobei jeder Teil die beiden Protonen der chemisch gleichwertigen Malat-Liganden enthält. Die Protonen der  $-\text{CH}_2$ -Gruppen bilden im Bereich von 2,0 bis 2,5 ppm zwei Multipletts aus. Als wichtige Information, die zur Zuordnung der Ligand-Gruppen dient, kann die jeweilige Kopplungskonstante des Einzelprotons herangezogen werden. Für das Proton bei 4,35 ppm beträgt sie etwa 12 Hz. Dieser hohe Wert resultiert aus der Abhängigkeit der vicinalen Kopplungskonstante  $^3J$  vom Diederwinkel  $\varphi$ , wie sie mit der *Karplus*-Kurve beschrieben werden kann. Hiermit ist es möglich, zumindest für diese Verschiebung die beiden Liganden im  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Komplex zuzuordnen. Bei näherer Betrachtung der Ligandanordnung zeigen sich deutliche Unterschiede in den Diederwinkeln. Aus Abb. 8.8 wird ersichtlich, dass es sich um die rot markierten Liganden handeln muss, die eine Kopplungskonstante von 12 Hz aufweisen. Eine genaue Diederwinkelanalyse aus den Kristalldaten führt zu den in Tabelle 8.4 angegebenen genauen Winkeln.



**Abb. 8.8:**  
Abstrakte Darstellung des  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anions

**Tabelle 8.4:** Diederwinkel der Malatprotonen im  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anion.

Ligandpaar	Diederwinkel	Winkel
Blau	H1-H2	70,94(31)
	H1-H3	45,81(33)
Grün	H1-H2	54,26(36)
	H1-H3	62,78(35)
Rot	H1-H2	177,41(30)
	H1-H3	60,49(40)

Für diese Verbindung konnte das  $^{13}\text{C}$ -NMR aufgenommen werden; es ist in Abb. 8.9 wiedergegeben. Äpfelsäure besitzt vier chemisch unterschiedliche Kohlenstoffatome, die im  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anion in je drei unterschiedlichen Umgebungen vorhanden sind. Aus diesem Grund werden im  $^{13}\text{C}$ -NMR 12 verschiedene Kohlenstoffverschiebungen erwartet.

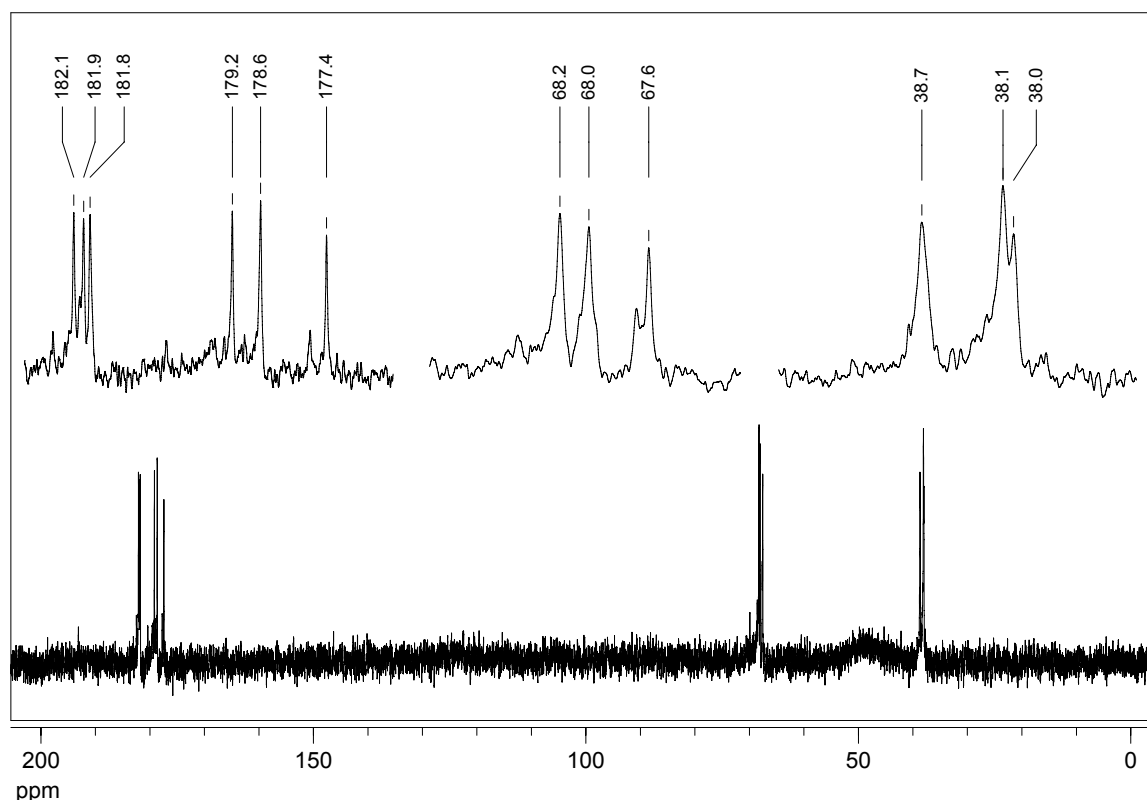
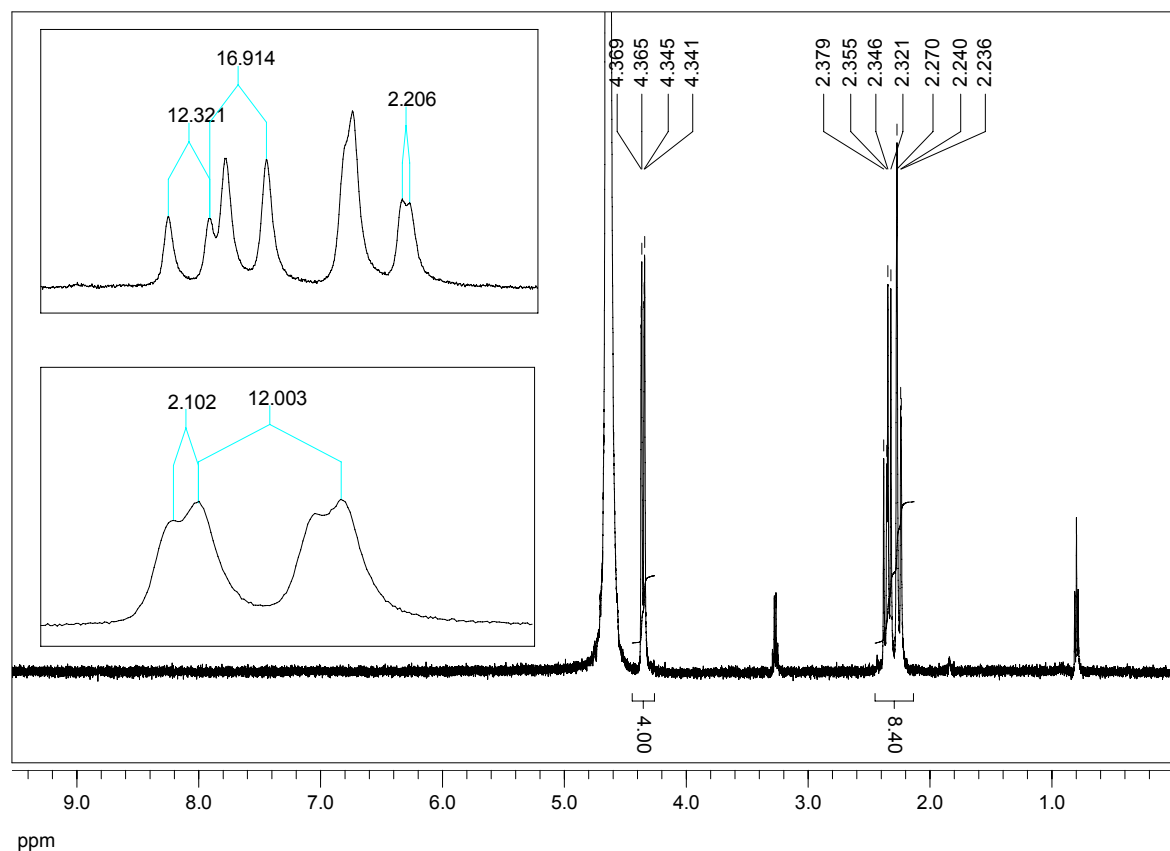


Abb. 8.9:  $^{13}\text{C}$ -NMR von frisch gelöstem Al-Al<sub>4</sub>Malat<sub>4</sub>-Kristall in D<sub>2</sub>O

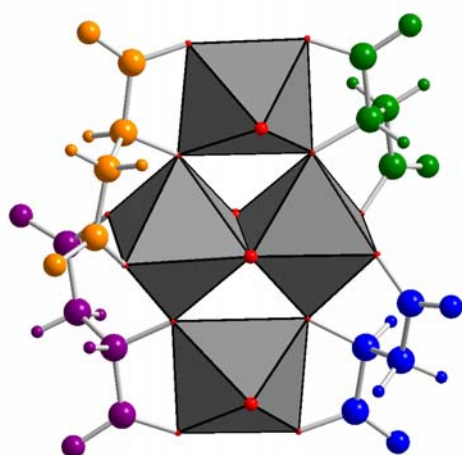
### $^1\text{H}$ - und $^{13}\text{C}$ -Spektren der Al<sub>4</sub>Malat<sub>4</sub>-Spezies

Bei diesem Speziesanion stehen zwei Kristallverbindungen zur Verfügung, die sich in ihren Kationen (Aluminiumhexaaquo- oder Imidazoliumionen) unterscheiden. Die erhaltenen NMR-Daten bezüglich des Komplexanions sollten bei beiden Verbindungen zu den gleichen chemischen Verschiebungen führen. In Abb. 8.10 ist zunächst das  $^1\text{H}$ -NMR der Al-Al<sub>4</sub>Malat<sub>4</sub>-Verbindung zu sehen. Neben dem hohen H<sub>2</sub>O-Signal und einer Ethanolverunreinigung, die aus dem Kristallisationsprozess stammt, werden für das gesamte Komplexanion nur zwei Signalgruppen gefunden. Dies zeigt, dass sich jeder Malat-Ligand in der gleichen chemischen Umgebung befindet. Da es sich im Gegensatz zum Al<sub>4</sub>Malat<sub>6</sub>-Anion um ein weniger kompliziertes Spektrum handelt, lassen sich nun auch die Kopplungskonstanten im Bereich von 2,2 ppm bis 2,4 ppm bestimmen. Bei der Analyse der Diederwinkel der betreffenden Protonen fällt auf, dass sich ihre Werte in der Kristallstruktur kaum unterscheiden. Im Vergleich mit dem Al<sub>4</sub>Malat<sub>6</sub>-Anion zeigt es sich, dass die Liganden im Al<sub>4</sub>Malat<sub>4</sub>-Anion (Abb. 8.11) ähnlich verdreht sind (vergleiche rote Liganden in Abb. 8.8). Aus diesem Grund untermauert das Protonenspektrum aus Abb. 8.10 auch die für das Al<sub>4</sub>Malat<sub>6</sub>-Ion getroffene Ligand-Zuordnung mittels der Kopplungskonstanten. Vergleichbare Ergebnisse werden auch aus den Protonenspektren

der Imidazol-Verbindung erhalten. Neben den bereits besprochenen Signalen aus dem Komplexanion kommen nun noch zwei Singulets aus den Imidazoliumionen hinzu.



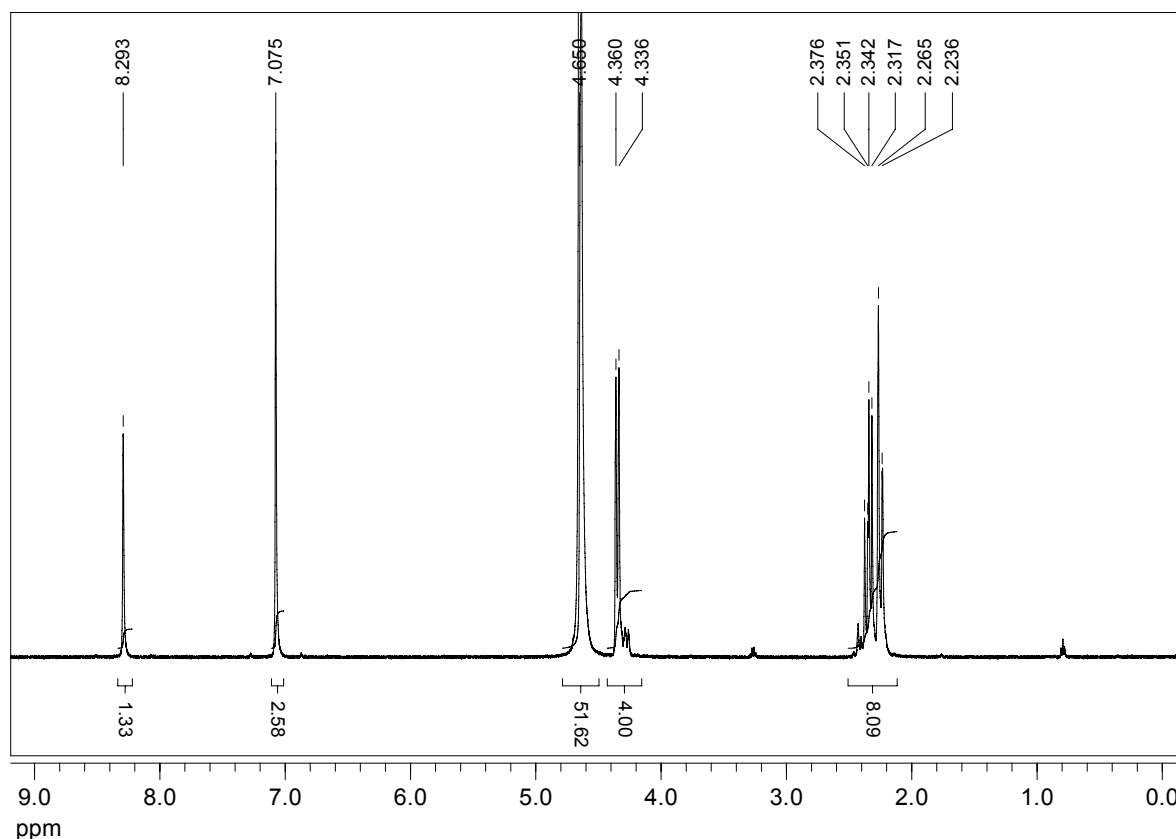
**Abb. 8.10:**  $^1\text{H}$ -NMR von frisch gelöstem Al-Al<sub>4</sub>Malat<sub>4</sub>-Kristall in D<sub>2</sub>O mit Kopplungskonstanten in Hz.



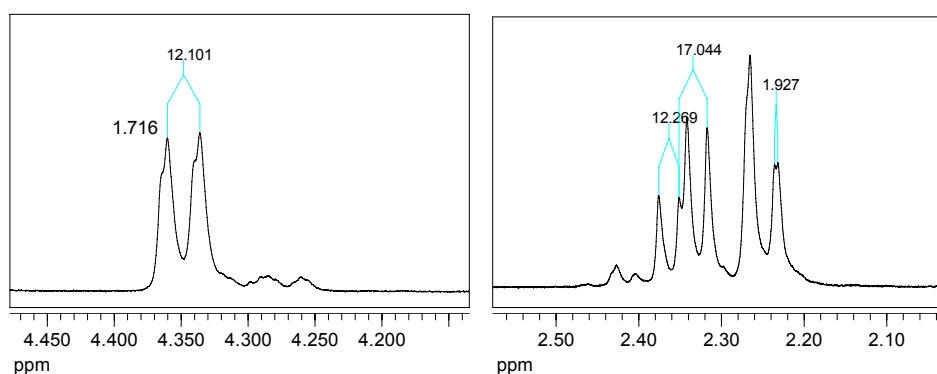
**Abb. 8.11:**  
Al<sub>4</sub>Malat<sub>4</sub>-Anion in vereinfachter Darstellung.

In Abb. 8.12 ist das erhaltene Spektrum abgebildet. Zur besseren Herausarbeitung der Kopplungsmuster sind die entsprechenden Bereiche in vergrößerter Form in Abb. 8.13 zu sehen. Es zeigen sich auch in diesen Spektren die gleichen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten wie bei der Al-Al<sub>4</sub>Malat<sub>4</sub>-Kristallvariante. Zu keiner Al<sub>4</sub>Malat<sub>4</sub>-

Variante wurde ein auswertbares  $^{13}\text{C}$ -NMR erhalten, was wahrscheinlich an einer zu geringen Substanzmenge in Lösung gelegen hat.



**Abb. 8.12:**  $^1\text{H}$ -NMR von frisch gelöstem Imi- $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Kristall in  $\text{D}_2\text{O}$

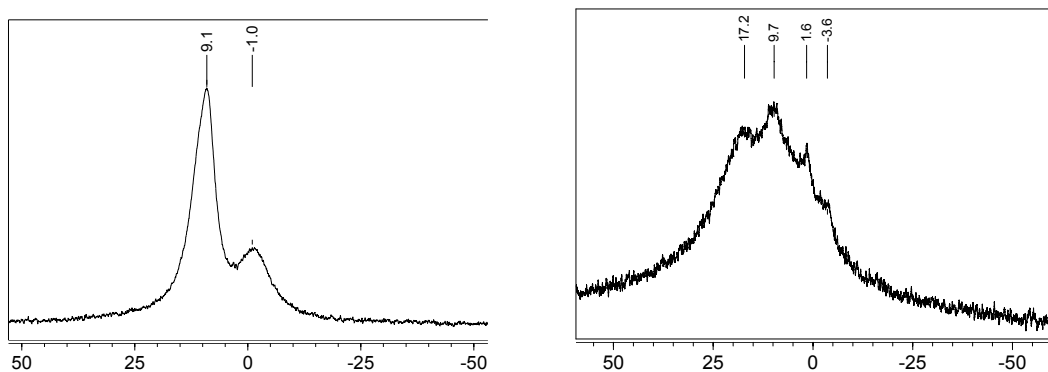


**Abb. 8.13:**  $^1\text{H}$ -NMR Ausschnitt mit den Malat-Protonen von Imi- $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Kristall in  $\text{D}_2\text{O}$

### $^{27}\text{Al}$ -Spektren der Al-Malat-Spezies

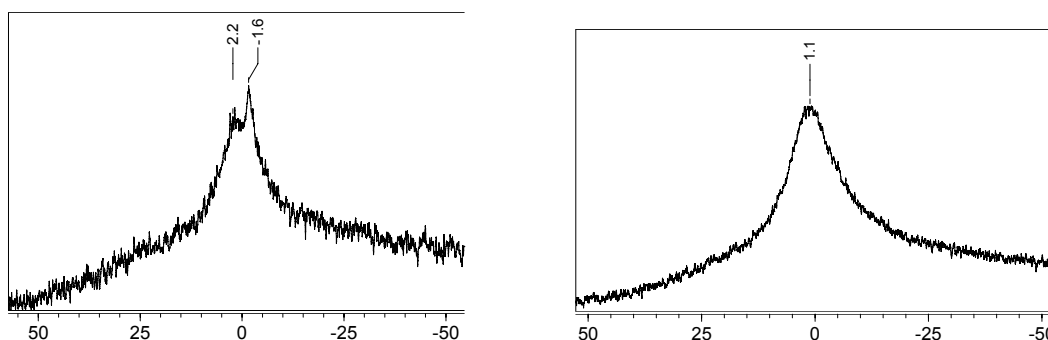
Da es sich bei Aluminium um einen NMR-aktiven Kern handelt, besteht die Möglichkeit, von den Komplexanionen  $^{27}\text{Al}$ -Spektren aufzunehmen. Dazu wird das Spektrometer mittels eines Aluminiumchloridstandards kalibriert. Zur besseren Vergleichbarkeit wird zusätzlich noch der literaturbekannte  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Komplex gemessen. Die Spektren sind in Abb. 8.14 zu sehen. Es handelt sich beim  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anion um ein breites Signal, das eine

gewisse Feinstruktur vermuten lässt. Im Vergleich zur Al-Citrat-Verbindung ist die Auflösung schlechter, was an der eventuellen Überlappung von verschiedenen Aluminiumsignalen liegen könnte.



**Abb. 8.14:**  $^{27}\text{Al}$ -NMR Spektren von  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  (links) und  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$  (rechts).

Bei der  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Verbindung kann nur ein breites Signal gefunden werden, das im Fall des Kristalls mit Aluminiumhexaquoionen zusätzlich ein kleines schmales Signal dicht neben dem Maximum besitzt. In Abb. 8.15 sind die entsprechenden NMR-Spektren zu sehen. Aus den erhaltenen Ergebnissen der  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Messungen kann kaum Information gewonnen werden. Ein erhöhtes Rauschen und die schlechte Auflösung beim  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$  Anion grenzen die Brauchbarkeit dieser Methode stark ein. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es die  $^1\text{H}$ -Spektroskopie ist, die durch ihre Empfindlichkeit, Schnelligkeit und ihren Informationsgehalt wichtige Informationen zum Zustand des Komplexanions in Lösung geben kann.



**Abb. 8.15:**  $^{27}\text{Al}$ -NMR Spektren der  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Kristallvarianten: links mit  $\text{Al}^{3+}$ , rechts mit Imidazoliumion.



## 8.6 Elementaranalyse

Eine quantitative Bestimmung aller in den Kristallen vorkommenden Elemente ist prinzipiell möglich: Dazu wird eine CHN-Analyse, eine O-Bestimmung und eine atomspektrometrische Aluminiumbestimmung durchgeführt. Leider gibt es bei der Sauerstoffbestimmung Probleme, da sich aus einem gewissen Teil des Sauerstoffs während der Analyse wahrscheinlich stabiles Aluminiumoxid bildet, was zu Minderbefunden führt. Zur Aluminiumbestimmung bietet sich die ICP-AES an, da es sich bei ihr um eine robuste Methode handelt, bei der etwa 1% Reststandardabweichung erreichbar sind. In Tabelle 8.4 sind die Ergebnisse mehrerer Analysen verschiedener Al-Malate aufgelistet. Zusätzlich zu den beschriebenen Komplexen sind ebenfalls die Analysendaten von polymeren Al-Malat-Produkten enthalten, auf die im nächsten Abschnitt 8.7 kurz eingegangen werden soll.

**Tabelle 8.4:** Elementaranalysen einiger Al-Malat-Spezies (Angaben in Gew.-%).

(Berechnet) und Gemessen	N	C	H	O	Al
Al <sub>4</sub> Malat <sub>6</sub>	(7,57)	(25,95)	(4,90)	(51,86)	(9,72)
Ansatz A	7,60	25,62	4,81	48,12	---
Ansatz B	7,54	25,61	4,91	---	---
Al-Al <sub>4</sub> Malat <sub>4</sub>	(1,20)	(16,42)	(5,17)	(65,67)	(11,54)
Messung A	0,41	19,27	4,99	42,93	---
Ansatz 27	0,95	18,88	4,94	Rest(64,26)	9,97
Imi-Al <sub>4</sub> Malat <sub>4</sub>	(5,59)	(26,36)	(4,63)	(52,66)	(10,77)
	5,65	25,36	4,32	36,22	---
Al-Malat-Polymer	(?)	(?)	(?)	(?)	(?)
Ansatz #2	1,97	22,69	4,22	46,28	---
Ansatz #2	2,32	22,54	4,19	Rest(57,29)	13,66

## 8.7 Ausblick auf analoge bzw. neue Komplexanionen

Versuche, einen Al<sub>4</sub>L-Malat<sub>6</sub>-Komplex unter analogen Bedingungen oder einen Al<sub>4</sub>DL-Malat<sub>4</sub>-Komplex herzustellen, haben noch nicht zum Erfolg geführt. Wird die Anionensymmetrie des Al<sub>4</sub>DL-Malat<sub>6</sub>-Ions betrachtet, so zeigt sich ein Inversionszentrum. Aus diesem Grund stehen sich D-Malat- und L-Malat-Liganden jeweils im Komplexanion genau gegenüber. Der Komplex besteht aus 3 D- und 3 L-Malat-Einheiten und darf damit als racemischer Komplex angesehen werden. Dies führt zu der Erkenntnis, dass es einen analogen Komplex, aufgebaut aus 6 enantiomerengleichen Liganden, nicht mit der

gleichen Symmetrie geben kann. Ob es grundsätzlich eine Stöchiometrie  $\text{Al}_4\text{L-Malat}_6$  oder ein anderes Enantiomerenverhältnis gibt, kann nicht ausgeschlossen werden. Bislang ist noch kein Kristall mit einem anderen Enantiomerenverhältnis und dieser Stöchiometrie erhalten worden.

Anders sieht es bei dem kristallisierten Anion  $\text{Al}_4\text{L-Malat}_4$  aus. Aufgrund der sechs freien Oktaederstellen, die im Komplex mit  $\text{OH}^-$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden besetzt sind, gibt es hier wahrscheinlich mehr Verknüpfungsmöglichkeiten um den  $\text{Al}_4\text{O}_6$ -Käfig, was zu anderen Ligandanordnungen führen könnte. Auch hier ist es noch nicht gelungen, einen analogen Komplex aus einer racemischen Äpfelsäure zu kristallisieren. Prinzipiell können dabei zwei unterschiedliche Komplexzusammensetzungen in Betracht gezogen werden: Zum einen ist ein rein racemischer Komplex denkbar, andererseits besteht aber auch die Möglichkeit einer ungleichen 1:3-Verteilung (z.B.  $\text{Al}_4\text{L-Malat}_3\text{D-Malat}$ ). Aus allen Kristallisationsversuchen mit racemischer Äpfelsäure ist bislang immer ein polymeres Material ausgefallen, dessen Aufbau noch nicht geklärt werden konnte. Es handelt sich hier um einen wasserunlöslichen weißen Niederschlag, der nach dem Ausfällen weder in konz. Ammoniak noch in konz. Salpetersäure merklich löslich ist. Die Vermutung liegt nahe, dass es sich um ein dreidimensionales Netzwerk aus Aluminium- und Malateinheiten handeln wird, das über eine Kondensationsreaktion entstanden ist. Allgemein kann festgestellt werden, dass in hochkonzentrierten Ansätzen und unter Einwirkung von Wärme die Reaktion schneller abläuft.

Das Ausbleiben des gewünschten Analog-Komplexes ist aus folgendem Grund noch nicht ganz verständlich: Wie in Kapitel 9 gezeigt werden wird, zeigen die Chromatogramme von Modelllösungen aus enantiomerenreiner und racemischer Äpfelsäure in Bezug auf den hier betrachteten Komplex auffällige Ähnlichkeiten untereinander. Ein genaueres Eingehen auf die Beobachtungen soll zwar später erfolgen, jedoch darf hier so viel gesagt werden, als dass es aus den Ergebnissen der verschiedenen Experimente praktisch als erwiesen gelten darf, dass ein analoger  $\text{Al}_4\text{DL-Malat}_4$ -Komplex in Lösung existiert und in vielen Modellen sogar zur Hauptspezies gehört.

### **Elementaranalyse des polymeren weißen Produktes**

In Tabelle 8.4 sind die Ergebnisse der Elementaranalyse des weißen Al-Malat-Polymers enthalten. Aus den Daten geht hervor, dass sowohl Aluminium als auch Äpfelsäure in der

Verbindung enthalten ist. Aufgrund der Problematik der Sauerstoffbestimmung und der Tatsache, dass es sich um eine unlösliche Verbindung handelt, sind die erhaltenen Werte sicherlich fehlerbehaftet. Zur Aluminiumbestimmung wird eine Standardadditionsmethode verwendet: Zur Aufschlammung der unlöslichen Verbindung werden bekannte Gehalte an Aluminiumstandard zugesetzt. Hierbei muss beachtet werden, dass während der Messung jede Probe eine ausreichende Homogenität aufweist, was durch gutes Schütteln erreicht werden kann.

Neben den hier angestrebten Analog-Verbindungen und dem AlMalat<sub>2</sub>-Wunschkomplex sollten noch deutlich mehr kristalline Spezies aus Aluminium und Äpfelsäure herstellbar sein. Wie im nächsten Kapitel gezeigt werden wird, treten zusätzlich zu den hier beschriebenen Komplexen noch viele andere Anionen in Modellen oder Spezieslösungen auf.

## 9 Al-Malat-Modell-Lösungen und gelöste Kristalle

Während im vorangegangenen Kapitel 8 die Kristallographie und die NMR-Charakterisierung der Al-Malat-Spezies im Mittelpunkt standen, soll in diesem Kapitel die Speziierung von Al-Malaten in gelöstem Zustand mittels Ionenchromatographie erfolgen. Analog zu den betrachteten Citrat-Spezies kann auch hier zwischen Modell-Lösungen und aufgelösten Spezieskristallen unterschieden werden. Da jedoch das Eine zur Erklärung des Anderen dient, ergibt es auch hier Sinn, beide in einigen Punkten zusammen zu betrachten.

### Motivation zur Speziesanalytik an Modelllösungen

Ein ausführlicher Artikel, der sich mit den Komplexbildungseigenschaften der Äpfelsäure in Bezug auf Aluminium-Kationen beschäftigt, ist von *G. Berthon et al.* 2001 veröffentlicht worden [67]. Darin werden die Komplexbildungseigenschaften im Hinblick auf die physiologischen Bedingungen des Blutes untersucht: Experimentell wurden Komplexbildungskonstanten aus potentiometrischen Titrations in Kombination mit computergestützten Rechnungen ermittelt. Neben den Konstanten für die einzelnen Komplexe wurden als weitere wichtige Ergebnisse dieser Untersuchungen die erhaltenen Stabilitätsbereiche der Al-Malat-Komplexe in Abhängigkeit von dem pH-Wert graphisch aufgetragen (ebenfalls unter physiologischen Bedingungen). Auf die Ergebnisse dieser Untersuchungen soll in diesem Kapitel näher eingegangen werden, da sie deutlich von den Daten abweichen, die über die hier angewendete Methode der IC-ICP-AES-Kopplung gewonnen werden. Bei der erwähnten Veröffentlichung handelt es sich um den Teil 7 einer ganzen Reihe von Publikationen, deren Kernaussagen in einer 2002 erschienenen Veröffentlichung nochmals enthalten sind [69].

Eine Besonderheit der Äpfelsäure ist ihre Chiralität, deren Einfluss auf die Bildung der beiden beschriebenen Al-Malat-Anionen bereits in Kapitel 8 erörtert wurde. Es ist daher auch in Modellsystemen mit mehreren Spezies zu erwarten, dass die Ausbildung der verschiedenen Verbindungen von dem Mischungsverhältnis der beiden Enantiomere abhängen wird. Besteht nur Interesse an natürlich vorkommenden Malat-Komplexen, so ist die Betrachtung eines racemischen Gemisches eher unbedeutend. Da jedoch das generelle Komplexbildungsverhalten untersucht werden soll, darf das racemische System nicht länger unberücksichtigt bleiben. Wie in diversen Experimenten zu sehen sein wird, bestätigt und erweitert racemische Äpfelsäure das Verständnis des Komplexbildungsverhaltens mit

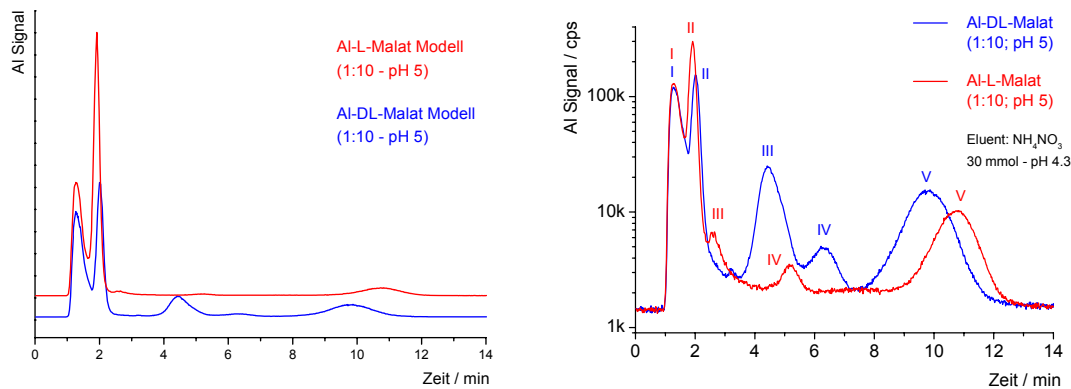
Aluminium. An dieser Stelle muss noch darauf hingewiesen werden, dass das Malat unter den chiralen Liganden einen Spitzenplatz in Bezug auf Komplexstabilität und Komplexvielfalt einnimmt. Vergleichende Messungen mit anderen chiralen Säuren (Weinsäure, Milchsäure und Iso-Citronensäure) zeigen ein um Größenordnungen geringeres Bestreben zur Ausbildung stabiler anionischer Al-Komplexe (siehe hierzu auch Kapitel 13).

### 9.1 Ein einführendes Beispiel in das Al-Malat-Modell-System

Es soll nun gezeigt werden, dass es durch den Einsatz von racemischer und enantiomerenreiner Äpfelsäure zur Ausbildung unterschiedlicher Spezies kommt, die chromatographisch getrennt werden können. In Abb. 9.1 sind die Chromatogramme von Trennungen beider Varianten zu sehen. Die Modelllösungen enthalten einen Ligandüberschuss und ihr pH-Wert liegt in einem Bereich von  $\text{pH} \approx 5$ . Solche Bedingungen sind durchaus in realen biologischen Systemen vorstellbar. In jeder Lösung sind unter diesen Trennbedingungen fünf anionische Spezies detektierbar. Das Summensignal I der DL- und L-Modelllösungen enthält kationische, neutrale oder locker gebundene anionische Al-Malat-Komplexe, die während der Trennung schnell zerfallen. Das Integral von Signal I, unter dem sich sehr wahrscheinlich verschiedene Spezies vereinen, wird später immer als Summenparameter angegeben, da es mit dieser chromatographischen Methode kaum möglich ist, die in diesem Signal enthaltenen Spezies unzerstört zu trennen und nachzuweisen. Die in Abb. 9.1 durchgeführte Benennung wird für alle weiteren Al-Malat-Modell-Lösungen verwendet, da in keiner anderen Probe zusätzliche anionische Spezies gefunden werden. Es muss an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass zunächst kein Zusammenhang zwischen gleich benannten Signalen im Chromatogramm der DL- und der L-Varianten besteht. Dass jedoch aus verschiedenen Gründen ein begründeter Verdacht besteht, dass es sich bei den Signalen II und V um analog aufgebaute Komplexe handelt, soll bereits hier erwähnt werden.

Neben dem Signal I in den beiden Chromatogrammen, das nahe der Totzeit eluiert und daher nur wenig Aussagekraft besitzt, zeigen die Signale II und V der Enantiomerenvarianten ein ähnliches chromatographisches Elutionsverhalten. Dabei fällt auf, dass das Signal II der DL-Mischung in jedem Chromatogramm eine geringfügig längere Retentionszeit besitzt. Im Gegensatz dazu eluiert Spezies V der DL-Mischung immer etwas früher von der Trennsäule. Unter der Annahme, dass es sich um

gleichgeladene Komplexe mit gleicher Stöchiometrie handelt, folgt aus den Beobachtungen, dass das Ion mit der längeren Retentionszeit minimal kleiner aufgebaut sein muss, da die ionische Wechselwirkung mit der stationären Phase stärker ist.



**Abb. 9.1:** Al-Malat-Modell (1:10, pH 5) in linearer und logarithmischer y-Achsenaufrufung. Al-Gehalt = 10 mg/L, Trennsäule: Star-Ion A300, Eluent: 30 mmol/L Ammoniumnitrat mit pH 4.

Zur Speziesanalyse der Al-Malat-Systeme können verschiedene Experimente durchgeführt werden, die teilweise bereits bei den Al-Citrat-Modellen Anwendung fanden. Hier sollen kurz die wichtigsten Punkte zusammengefasst werden:

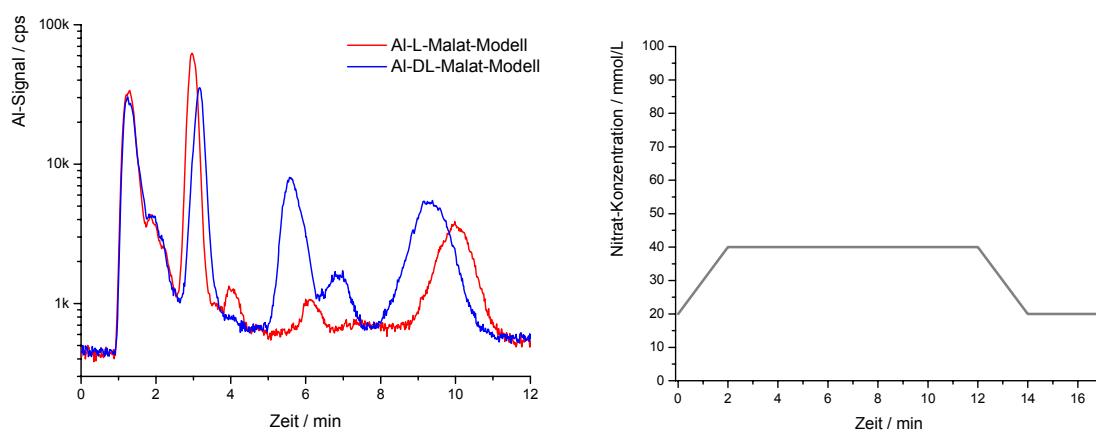
- Vergleich der Modell-Lösungen mit den gelösten Spezieskristallen aus Kapitel 8
- Ladungsbestimmung der anionischen Komplexe mit dem Retentionsmodell
- Al/C-Verhältnisbestimmungen mittels IC-ICP-MS-Kopplung
- Einfluss des pH-Werts auf die Speziesausbildung
- Einfluss der Mischungsstöchiometrie auf die Speziesausbildung
- Einfluss der Enantiomerenmischung auf die Speziesausbildung
- Fremdsalz- und Temperatureffekte (physiologische Bedingungen)

### Gradiententechnik zur Erhöhung der chromatographischen Trennleistung

Auch bei den Al-Malat-Komplexen besteht das Problem, dass die Variationsbreite der anionischen Ladung und der Komplexvolumen in einem weiten Bereich variieren und daher nur schlecht unter isokratischen Bedingungen in einem Lauf trennbar sind. Daher wird auch hier zur Erhöhung der Trennleistung die Gradiententechnik verwendet.

In Abb. 9.1 ist deutlich zu sehen, dass die Hauptspezies II in beiden Modell-Varianten nur unbefriedigend von den Signalen I, die nahe der Totzeit eluieren, getrennt sind. Es ist daher ein Hauptanliegen, diese wichtigen Speziessignale für die folgenden chromatographischen Untersuchungen gut von den anderen Spezies getrennt quantifizieren zu können. In Abb. 9.2 rechts ist ein mögliches Gradientenprofil mit den dabei erhaltenen

Chromatogrammen der beiden Modelle (links) abgebildet. Im Vergleich mit der isokratischen Messung wird deutlich, dass in der gleichen Analysenzeit die Signale II besser von den Signalen I getrennt sind. Ebenso werden die Signale III von den Signalen II getrennt. Soll die Auflösung dieser ersten Signale noch besser werden, so muss mit einer niedrigeren Anfangseluentkonzentration und einer etwas flacheren Rampe im Gradientenprofil gearbeitet werden. Die Signale III und IV des Al-DL-Modells zeigen ein sehr ähnliches Retentionsverhalten bei verschiedenen Variationen der Gradientenelution. Eine effizientere Trennung kann für diese Spezies mit dieser Gradientenelution daher nicht erreicht werden.



**Abb. 9.2:** Chromatogramm des Al-Malat-Modells 1:10, pH 5 (links) und das verwendete Profil zur Gradientenelution (rechts).

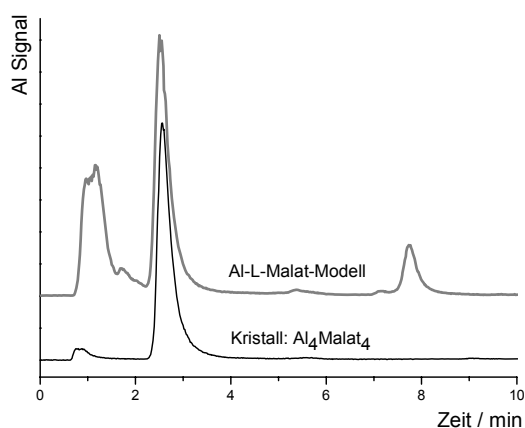
Neben dieser beispielhaften Gradientenelution muss für verschiedene Modell-Lösungen das Profil etwas verändert und ergänzt werden. So ist es erforderlich bei höheren pH-Werten ( $> 7$ ) und geringer Ligandkonzentration ( $< 0,5$  eq) einen Spülschritt nach dem regulären Gradientenprogramm mit einem sauren konzentrierten Nitrat-Eluenten ( $c = 100$  mmol/L Nitrat, pH 2) durchzuführen, da sich z.B. bei hohen pH-Werten und geringen Ligandkonzentrationen merkliche Mengen an Aluminiumhydroxiden bilden, die unter den gewöhnlichen Gradientenbedingungen kaum von der Säule eluiert werden. Für die hochgeladene negative  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Spezies muss die Eluentkonzentration mindestens über 70 mmol/L Nitrat liegen, damit der Komplex in einer akzeptablen Zeit von der Trennsäule eluiert.

### Spezieszuordnung mittels kristalliner Al-Malat-Standards

Ein großes Problem bleibt trotz erfolgreicher chromatographischer Trennung im Al-Malat-Modell bestehen: Aus dem Retentionsverhalten der Spezies kann nicht direkt auf die

Summenformel oder gar auf den räumlichen Aufbau der Komplexe geschlossen werden. Die beiden in Kapitel 8 beschriebenen Komplexanionen können jedoch bei der Signalzuordnung helfen. Im Folgenden sollen die Chromatogramme mit den beiden Komplexanionen kurz besprochen werden, ohne jedoch näher auf deren Besonderheiten und Komplexumbaureaktionen einzugehen. Die eingehende chromatographische Untersuchung der kristallinen Spezies soll am Ende dieses Kapitels nach der Besprechung der Al-Modell-Lösungen erfolgen.

In Abb. 9.3 ist das Chromatogramm eines gelösten  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Speziesanions zu sehen. Zusätzlich dazu wird in der gleichen Abbildung das Chromatogramm einer Al-L-Malat-Modelllösung gezeigt. Durch das gleiche Retentionsverhalten der Hauptspezies wird hier der Beweis erbracht, dass es sich bei Spezies II im Al-L-Malat-Modell um das kristallin zugängliche Anion  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  handelt. Das Chromatogramm des gelösten Kristalls zeigt neben der Hauptspezies nur ein kleines Signal im Bereich der Totzeit.

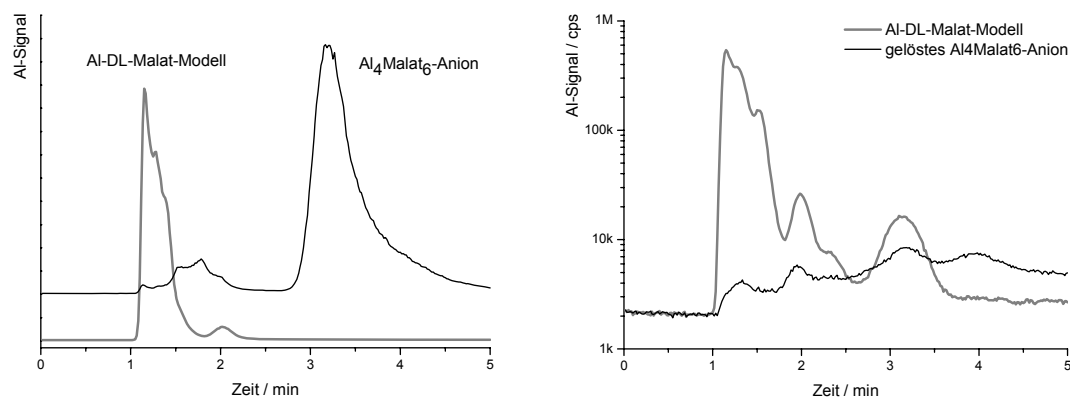


**Abb. 9.3:**  
 $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  und Al-L-Malat-Modell (1:10, pH 5).

Die  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Spezies lässt sich wegen ihrer hohen negativen Ladung ( $6^-$ ) nicht mit dem in Abb. 9.2 gezeigten Gradienten eluieren. Durch diese Komplexladung ist die Wechselwirkung so hoch, dass erst ab einer Eluentkonzentration von ca. 60 mmol/L Nitrat das Ion im üblichen Zeitfenster eluiert. Aufgrund dieser Eigenschaften ist es auch verständlich, dass das  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Ion nicht in dem Al-DL-Modell aus Abb. 9.2 enthalten sein kann. In Abb. 9.4 sind die chromatographischen Trennungen des Al-DL-Modells und der  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Spezieslösung unter isokratischen Bedingungen für zwei verschiedene Eluentkonzentrationen (70 und 50 mmol/L) gezeigt. Im linken Teilbild ist zu erkennen, dass das Anion  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$  nicht in der Modelllösung enthalten ist. Im rechten Teilbild sind die Trennungen der beiden Proben unter milderer Elutionsbedingungen gezeigt, wodurch eine etwas bessere Auflösung der Spezies in der Modelllösung und der bereits gebildeten



Zerfallsprodukte aus dem  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Zerfall erreicht wird. Das Speziesion selbst ist nicht abgebildet, da es erst viel später eluiert.

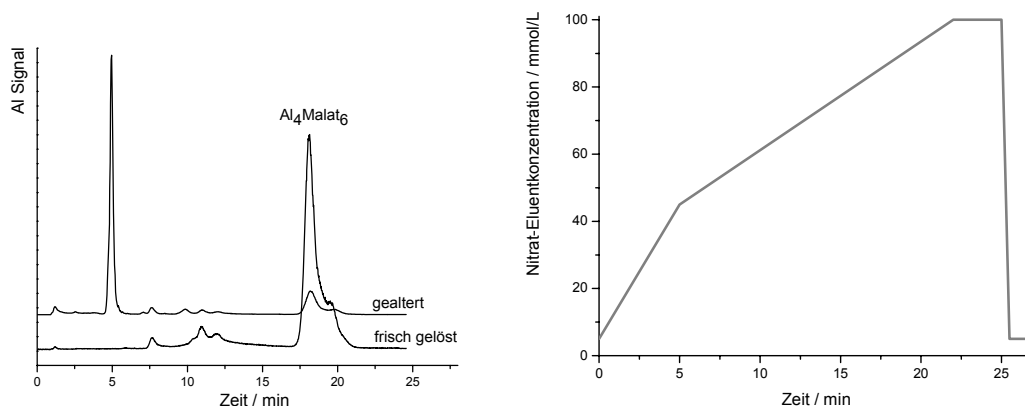


**Abb. 9.4:** Chromatographische Trennung unter isokratischen Bedingungen von  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$  und Al-DL-Malat-Modell (1:10, pH 5) bei 70 mmol/L (links) und 50 mmol/L (rechts).

Nach dem Lösen eines Spezieskristalls in Wasser zeigt sich eine temperaturabhängige Abbaureaktion des Anions. Während das  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Anion thermodynamisch stabil ist und in den Modellen meistens die Hauptspezies stellt, zeigt das  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Ion ein grundlegend anderes Verhalten. Der Zerfall des Anions verläuft vollständig, wobei über mehrere Zwischenspezies letztendlich ein neues thermodynamisch stabiles Anion entsteht. Eine genaue Untersuchung des Zerfallsprozesses bei Variation der Proben temperatur findet sich am Ende dieses Kapitels und in Kapitel 13 (mittels Tiron-UV-Detektion). An dieser Stelle sollen nur die Ausgangs- und Endspezies betrachtet werden, deren Chromatogramme in Abb. 9.5 links gezeigt sind. Zusätzlich zu den Chromatogrammen ist in der Abbildung rechts das verwendete Gradientenprogramm zu sehen. Um die beiden Hauptspezies und diverse Intermediate mit ausreichender Qualität voneinander trennen zu können, ist es hier erforderlich, einen 25-minütigen Lauf durchzuführen, bei dem die Eluentkonzentration von anfangs 5 mmol/L auf 100 mmol/L Nitrat über zwei Steigungen erhöht wird.

Wie bereits erwähnt, ist die Spezies  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$  nicht im Al-DL-Modell enthalten. Dagegen kann die sich neu bildende stabile Spezies, die in gealterten Lösungen gefunden wird, ohne Probleme der Spezies II des Al-DL-Malat-Modells zugerechnet werden. Alle Indizien aus dem Retentionsverhalten sprechen dafür, dass in dem neuen Komplex keine enantiomerenreine (4:0) Äpfelsäure vorliegt, sondern entweder eine racemische (2:2) oder eine (1:3)-Mischung vorhanden ist. Durch einen geringfügig anderen Aufbau des Komplexanions kann somit die minimal abweichende Retentionszeit erklärt werden. Da für den reinen L-Malat-Komplex im Vergleich mit dem DL-Modell immer etwas kürzere

Zeiten gefunden werden, sollte er etwas größere Ausmaße haben. Einflüsse sekundärer Wechselwirkung können hier vernachlässigt werden, da es sich bei den beiden Analyten um fast die gleichen Verbindungen handelt und solche Effekte auf beide Ionen gleichermaßen wirken werden.



**Abb. 9.5:** Links: Chromatogramme eines gelösten  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Spezieskristalls (frisch) und (gealtert). Rechts: Verwendetes Gradientenprogramm.

Anhand der ionenchromatographischen Trennungen kann gezeigt werden, dass im Falle des enantiomerenreinen Modells die Hauptspezies über den kristallographisch beschriebenen Komplex bestimmbar ist. Zum Al-DL-Modell liegt bislang noch keine kristalline Spezies vor, die die gleichen chromatographischen Eigenschaften aufweist. Dennoch lässt sich in der neuen Hauptspezies, die aus dem  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Zerfall stammt, eine Verbindung finden, die die gleichen chromatographischen Eigenschaften wie Signal II der Modelllösung hat.

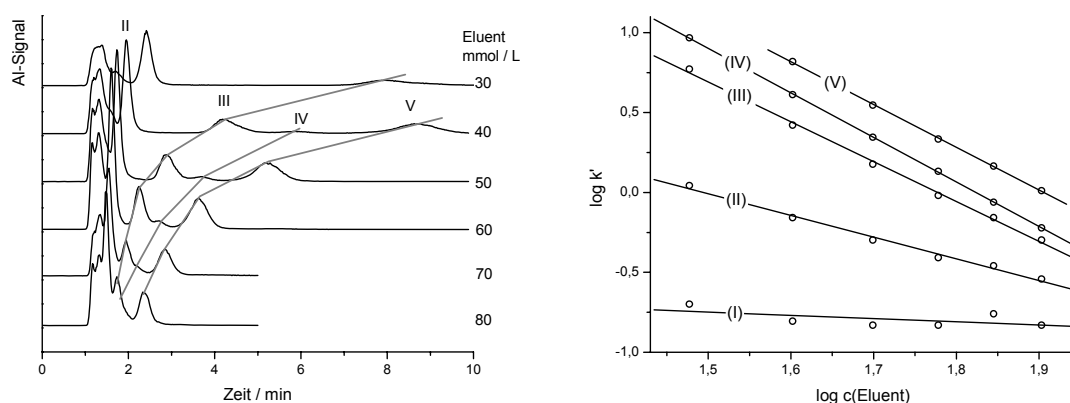
### Ladungsbestimmung der anionischen Malat-Spezies

Im folgenden Abschnitt sollen mittels eines Retentionsmodells aus der Ionenchromatographie die Ladungen der in den Modelllösungen gefundenen anionischen Spezies bestimmt werden. Die Vorgehensweise entspricht dabei der, die in Kapitel 7 für die Al-Citrat-Komplexe angewendet wurde. Die Bestimmung der Komplexladungen der Spezies in Lösung trägt zusätzlich zu einer weiteren Absicherung der im vorangegangenen Abschnitt getroffenen Aussagen bei. Weiterhin lässt sich über die Ladung, die mittels Kristallographie im festen Zustand ermittelt wird, und der, die über das Retentionsmodell bestimmt wird, eine gewisse Normierung der Ladungsbestimmung erreichen.

### Ladungsbestimmung der Komplexe im Al-DL-Malat-System

In Abb. 9.6 sind die Ergebnisse der Speziestrennungen für eine Modelllösung Al:DL-Malat 1:10 unter isokratischen Bedingungen zu sehen. Die Eluentkonzentration variiert dabei

zwischen 30 mmol/L und 80 mmol/L Nitrat. Die erhaltenen Retentionsfaktoren sind rechts aufgetragen. In Tabelle 9.1 sind als Daten die Elutionszeiten der verschiedenen Spezies und die daraus ermittelte Geradengleichung enthalten. Die Steigung dieser Ausgleichsgerade entspricht der Steigung (Analytanion/Eluentanion), was mit der Ladung des Komplexanions korreliert werden kann. Durch Aufrunden ergibt sich die wahrscheinliche Komplexladung, wie sie beispielsweise im Kristall gefunden werden würde. Da Spezies I immer nahe der Totzeit eluiert, ist die gefundene Ausgleichsgerade kritisch zu Beurteilen. Für die andern Spezies können jedoch zweifelsfrei anionische Wechselwirkungen gefunden werden. Während für Spezies II wahrscheinlich eine Ladung von (2–) postuliert werden kann, werden für die Spezies III bis V ähnliche Steigungen ermittelt. Sie deuten darauf hin, dass diese Ionen eine Ladung von (3–) besitzen. Gründe für die bestehenden Abweichungen in den Steigungen könnten verschiedene protonierbare Gruppen am Komplexion sein (z.B. freie Carbonsäure, OH oder H<sub>2</sub>O), die über ihren Protonierungsgrad Einfluss auf die Ionenladung in Lösung nehmen können.



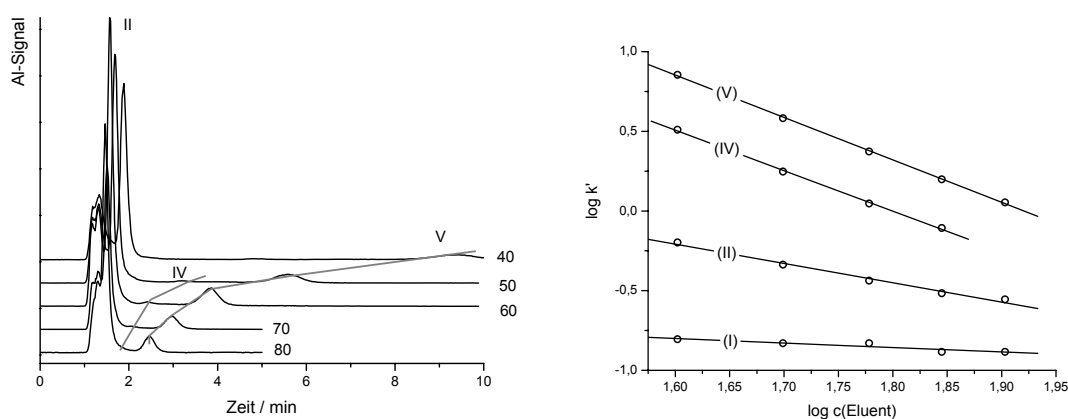
**Abb. 9.6:** Eluentvariation zur Ladungsbestimmung der Speziesanionen im Al-DL-Malat-Modell (links) und die Auftragung der gefundenen Retentionsfaktoren gegen die Eluentkonzentration (rechts).

**Tabelle 9.1:** Retentionszeiten der Al-Malat-Spezies I bis V im Al-DL-Malat-Modell mit den gefundenen Geradengleichungen der Ladungsbestimmung aus Abb. 9.6 und der sich daraus ergebenden wahrscheinlichen Komplexladung.

Eluent / mmol/L	I / min	II / min	III / min	IV / min	V / min
30	1,38	2,42	7,95	11,81	
40	1,33	1,95	4,18	5,86	8,73
50	1,32	1,73	2,88	3,70	5,20
60	1,32	1,60	2,25	2,71	3,63
70	1,35	1,55	1,95	2,15	2,83
80	1,32	1,48	1,73	1,84	2,33
Ausgleichsgerade:	$y = -0,20 x - 0,45$	$y = -1,36 x + 2,03$	$y = -2,49 x + 4,43$	$y = -2,78 x + 5,08$	$y = -2,68 x + 5,10$
Komplexladung (aufgerundet)	1– (?)	2–	3–	3–	3–

### Ladungsbestimmung der Komplexe im Al-L-Malat-System

Ein analoges Vorgehen für das Al-L-Malat-Modell ist in Abb. 9.7 zu sehen. Im Gegensatz zum DL-Modell ist es hier jedoch nicht möglich, die Spezies III sicher zu bestimmen, da sie nur als Schulter von der Hauptspezies II auftritt. Daher wird diese Spezies nicht bei der Ladungsbestimmung berücksichtigt. In der Abbildung werden die erhaltenen Chromatogramme isokratischer Läufe im Bereich von 40 mmol/L bis 80 mmol/L Nitrat wiedergegeben. Die ermittelten Retentionsfaktoren werden gegen die Eluentkonzentration aufgetragen (Abb. 9.7 rechts), woraus sich die Ionenladungen bestimmen lassen. Die Retentionszeiten und die erhaltenen Geradengleichungen enthält Tabelle 9.2. In ihr sind zusätzlich die wahrscheinlichen Ionenladungen, wie sie in einem kristallinen Komplex gefunden werden könnten, aufgeführt. Im Vergleich mit dem DL-Modell ergeben sich auch hier vergleichbare Komplexladungen. Von besonderem Interesse ist im Al-L-Malat-Modell die Spezies II, da sie das kristallographisch beschriebene  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Ion ist, das im Kristall eine Ladung von (2–) besitzt.



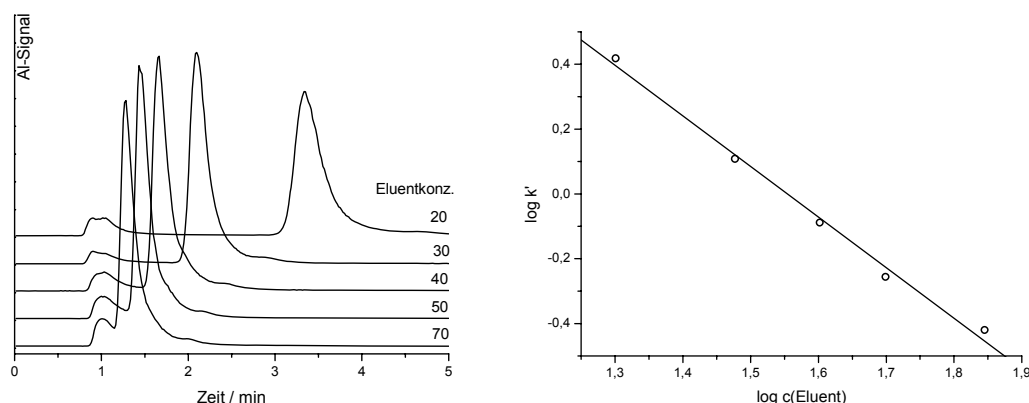
**Abb. 9.7:** Eluentvariation zur Ladungsbestimmung der Speziesanionen im Al-L-Malat-Modell (links) und die Auftragung der gefundenen Retentionsfaktoren gegen die Eluentkonzentration (rechts).

**Tabelle 9.2:** Retentionszeiten der Al-L-Malat-Spezies I bis V im Al-L-Malat-Modell mit den gefundenen Geradengleichungen der Ladungsbestimmung aus Abb. 9.7.

Eluent / mmol/L	I / min	II / min	III / min	IV / min	V / min
40	1,33	1,88	-	4,87	9,38
50	1,32	1,68	-	3,18	5,55
60	1,32	1,57	-	2,43	3,87
70	1,30	1,50	-	2,05	2,97
80	1,30	1,47	-	-	2,45
Ausgleichsgerade:	$y = -0,28 x - 0,35$	$y = -1,21 x + 1,73$	-	$y = -2,54 x + 4,58$	$y = -2,66 x + 5,11$
Komplexladung (aufgerundet)	1– (?)	2–	-	3–	3–

### Ladungsbestimmung des $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Anions

Wie bereits erwähnt, ist das  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Anion in der untersuchten Al-Malat-Modelllösung enthalten und mit ‚Spezies II‘ identisch. Aus diesem Grund entspricht das Retentionsverhalten dieses Anions den gefundenen Daten aus der untersuchten Modelllösung. In Abb. 9.8 sind die Chromatogramme der Ladungsbestimmung des  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Anions zu sehen. Für diese Chromatogramme gelten jedoch nicht die üblichen Bedingungen, da anstatt der normalerweise verwendeten Trennsäule *StarIon A300* hier eine von *M. Raskop* hergestellte Säule (*DR51 VBC EDMA*) verwendet wird. Aufgrund einer etwas anderen Kapazität und Totzeit (0,93 min) werden hier etwas kürzere Retentionszeiten gefunden. Letztlich wird aus der Geradensteigung eine Ladung von (1,56–) ermittelt, was um  $\approx 0,3$  Ladungseinheiten negativer im Vergleich mit dem Al-L-Malat-Modell ist. Der unter diesen experimentellen Bedingungen ermittelte Wert liegt daher näher an der über die Einkristallanalyse gefundenen Ladung von (2–). Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass die beiden Experimente nicht mit der gleichen Eluent-Charge getrennt wurden. Somit können sich leichte Konzentrationsunterschiede direkt auf die Steigung der Geraden und damit auf die ermittelte Ladung des Komplexes auswirken.



**Abb. 9.8:** Eluentvariation zur Ladungsbestimmung des  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Anions (links) und die Auftragung der gefundenen Retentionsfaktoren gegen die Eluentkonzentration (rechts). Säule von MR: DR51 VBC EDMA

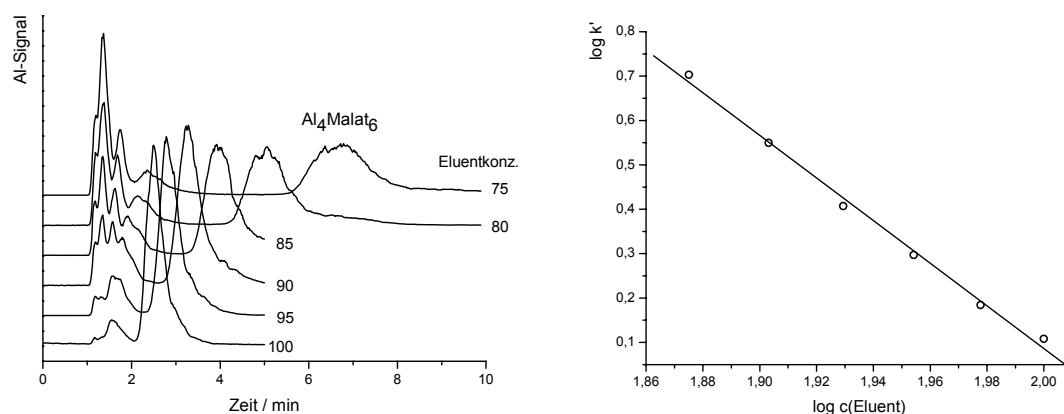
**Tabelle 9.3:** Retentionszeiten des  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Anions mit der gefundenen Geradengleichung der Ladungsbestimmung aus Abb. 9.8.

Eluent / mmol/L	$t(\text{Al}_4\text{Malat}_4)$ / min
20	3,33
30	2,10
40	1,67
50	1,43
70	1,27
Ausgleichsgerade:	$y = -1,56 x + 2,43$
Komplexladung (aufgerundet)	2–

### Ladungsbestimmung des $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Ions

Abschließend soll nun die Ladungsbestimmung des  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anions erfolgen. Es besitzt die bislang höchste negative Ladung im Vergleich mit den kristallin beschriebenen Al-Citrat-Komplexen. Weiterhin ist über den speziellen Komplexaufbau, der keine freien protonierbaren Gruppen aufweist, die Besonderheit bei diesem Ion gegeben, dass die hohe Ladung in Lösung nicht mit Protonen am Komplex kompensiert werden kann. Die im kristallinen Zustand ermittelte Ladung von (6<sup>-</sup>) muss demnach auch in Lösung existent sein. Aus Gründen der Ladungskompensation ist eine so hochgeladene Spezies zwingend auf eine ausreichende Anzahl von Gegenionen angewiesen, die sich gleichmäßig um das Ion lagern.

Die hohe negative Ladung führt bei ionenchromatographischen Trennungen dazu, dass die Wechselwirkung mit der stationären Phase – im Vergleich mit anderen Ionen – außerordentlich hoch ist. Daher müssen vergleichsweise hochkonzentrierte Eluenten benutzt werden. In Abb. 9.9 sind die Chromatogramme der Eluentvariationen im Bereich von 75 mmol/L bis 100 mmol/L Nitrat enthalten, wobei die große Abhängigkeit der Retentionszeit von der Eluentkonzentration deutlich wird. Im Bereich kurzer Retentionszeiten ist die Zunahme von Zerfallsprodukten zu sehen, die an dieser Stelle nicht weiter beachtet werden soll. Nach der Bildung der Retentionsfaktoren und deren Auftragung gegen die Eluentkonzentration äußert sich diese Abhängigkeit in der hohen Steigung von (4,80<sup>-</sup>). Durch Aufrunden wird eine Komplexladung von (5<sup>-</sup>) ermittelt; dieser Wert entspricht jedoch noch nicht dem im Kristall gefundenen von (6<sup>-</sup>). Als mögliche Erklärung darf folgender Gedankengang angeführt werden: Durch die hohe negative Ladung und die durchaus großen Abmessungen des Komplexanions ist es nicht möglich, dass eine positive Austauscherguppe auf der stationären Phase das Komplexion in seiner Gesamtheit ‚erfassen‘ kann. Wenn beispielsweise ein Kation auf der anderen Seite der Wechselwirkung mit der Austauscherguppe an dem Anion verbleibt, besitzt der Komplex bereits die Ladung von nur noch (5<sup>-</sup>). An dieser Stelle sind sicherlich die Grenzen des Retentionsmodells erreicht bzw. schon überschritten, da das relevante Eluent-Vergleichs-Ion  $\text{NO}_3^-$  und das hier untersuchte Komplexanion  $\text{Al}_4\text{Malat}_6^{6-}$  sehr unterschiedlich sind. In Kapitel 9.6 wird über eine Funktion das Retentionsmodell angepasst. Mit der gefundenen Geradengleichung können die ermittelten Ionenladungen angepasst werden.



**Abb. 9.9:** Eluentvariation zur Ladungsbestimmung des  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anions (links) und die Auftragung der gefundenen Retentionsfaktoren gegen die Eluentkonzentration (rechts).

**Tabelle 9.3:** Retentionszeiten des  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Anions mit der gefundenen Geradengleichung aus der Ladungsbestimmung aus Abb. 9.9.

Eluent	$\text{Al}_4\text{Malat}_4$
75	6,65
80	5,00
85	3,91
90	3,28
95	2,78
100	2,51
Ausgleichs-gerade: $y = -4,80 x + 9,70$	
Komplexladung	
(aufgerundet)	5- (soll = 6-)

## 9.2 Einflussgrößen auf die Speziesverteilung in Modellen

Die bislang erhaltenen Informationen bezüglich des Al-Malat-Systems stammen aus den beiden gelösten Spezieskristallen ( $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  und  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ ) und den beiden Modelllösungen mit enantiomerenreiner und racemischer Äpfelsäure (Al:Malat 1:10, pH = 5,  $\beta(\text{Al}) = 10 \text{ mg/L}$ ). Diese beiden Modelllösungen repräsentieren in guter Weise das gesamte System, da alle relevanten Anionen in ausreichender Menge enthalten sind. Um weitere Informationen zu erhalten, ist es notwendig, das Modell unter verschiedenen äußeren Einflussgrößen zu betrachten. Die relevanten Größen sind dabei das Al-Ligand-Verhältnis, der Proben-pH-Wert, Fremdsalz- sowie Temperatureffekte. Auf die genannten Einflussgrößen soll im Folgenden eingegangen werden. Es handelt sich um mehrdimensionale Abhängigkeiten, die bei dem Versuch einer vollständigen Charakterisierung zu einer unüberschaubaren Anzahl von Experimenten führen würden.

### **Einfluss des Al-Ligand-Verhältnisses**

Zur Untersuchung des Einflusses der Ligandkonzentration auf die Speziesgleichgewichte werden verschiedene Modelllösungen hergestellt. Der Proben-pH-Wert wird in einem Bereich zwischen 3 und 6, das Metall-zu-Ligand-Verhältnis in einem Bereich von 1:0,2 bis 1:50 variiert. Die Proben werden sowohl für enantiomerenreine als auch racemische Mischungen aus D- und L-Äpfelsäure hergestellt. In Tabelle 9.4 ist eine Übersicht der in diesem Abschnitt untersuchten Proben enthalten. Trotz der getroffenen Einschränkungen beläuft sich die Probenzahl bereits auf 56.

**Tabelle 9.4:** Verwendete Al-Malat-Modelllösungen zur Untersuchung der Abhängigkeit des Ligand-verhältnisses bei verschiedenen pH-Werten für das DL- und L-Malat-System.

Al:Ligand	1:0,2		1:0,5		1:1		1:2		1:5		1:10		1:50	
Malat:	DL	L	DL	L	DL	L	DL	L	DL	L	DL	L	DL	L
pH 3	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
pH 4	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
pH 5	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
pH 6	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

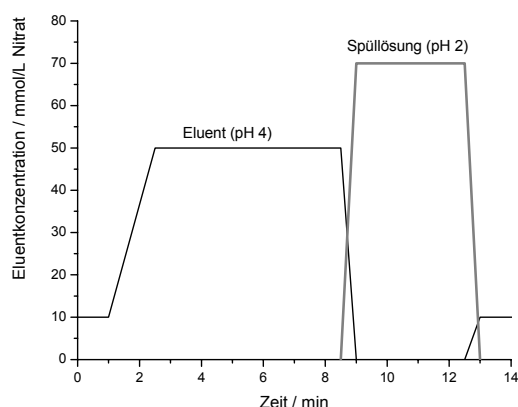
Nach dem Mischen und der Justage des pH-Wertes der Proben werden die Modelllösungen noch zwei Tage vor der ersten Messung aufbewahrt, damit sich die Speziesgleichgewichte einstellen können. Über die langsame Reaktion in der Lösung werden auch die eingestellten pH-Werte leicht verschoben. Es handelt sich hierbei um Variationen von ca. 0,2 pH-Einheiten nach oben oder unten. Der Effekt der pH-Verschiebung ist für eine Verhältnis-Reihe bei einem pH-Wert annähernd identisch, weshalb sich die Effekte ähnlich auswirken.

In Abb. 9.1 ist bereits die gültige Speziesbenennung eingeführt worden, die auch in diesem Teilabschnitt verwendet werden soll. Da das detektierte Aluminium von Signal I wahrscheinlich aus mehreren Spezies stammt, die meistens nicht getrennt werden können, wird dieses Aluminium generell als Summensignal betrachtet.

Die Optimierung der Gradientenelution ist bereits in Kapitel 9.1 erwähnt worden. An dieser Stelle soll zusätzlich zum gezeigten Gradientenprofil in Abb. 9.2 der Verlauf der Gradientenelution mit Spülschritt abgebildet werden. Ein solcher Spülschritt hat sich bei einigen Modelllösungen (hoher pH-Wert und wenig Ligandzusatz) als notwendig erwiesen, da Aluminiumverbindungen (z.B. Hydroxide) gebildet werden, die sehr stark mit der Trennsäule wechselwirken. Als Folge davon wird in der Summe der Speziesintegrale zu



wenig Aluminium gefunden (da alle Modelle einen Gehalt von  $\beta(\text{Al}) = 10 \text{ mg/L}$  enthalten, sollte das Gesamtintegral aller Spezies bei allen Modelllösungen gleich bleiben). Weiterhin stört das langsame Lösen der gebundenen Al-Verbindungen, die kontinuierlich in den Eluenten gelangen, was zu einer messbaren Basislinienanhebung führt. In Abb. 9.10 wird das entwickelte Gradientenprogramm gezeigt, das zusätzlich zum Eluent- und Wasservorratsgefäß eine Spüllösung (100 mmol/L Nitrat mit pH 2) benötigt. Über diese Elutionsreihenfolge wird es möglich, einen Großteil des auf der Säule gebundenen Aluminiums am Ende des Chromatogramms herauszuwaschen.



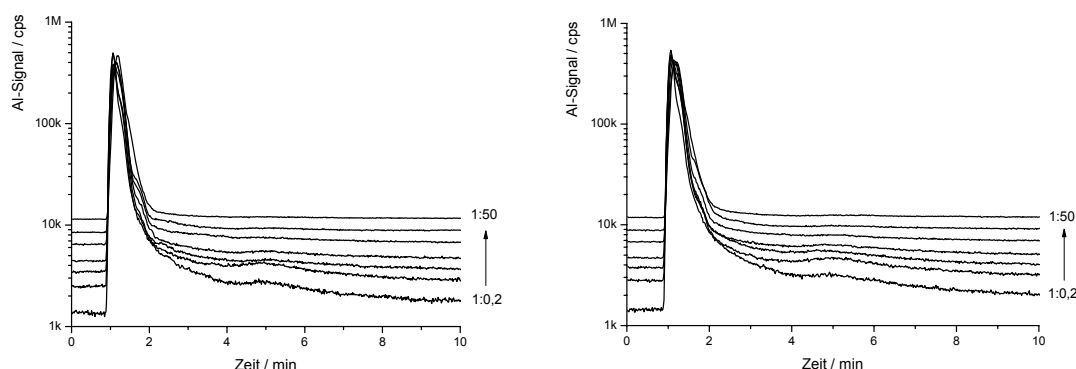
**Abb. 9.10:** Gradientenelution 8b für Al-Malat-Modelllösungen mit zusätzlichem Spüllschritt.

### Al-Malat-Modelle mit pH 3

Die erhaltenen Chromatogramme aus Abb. 9.11 zeigen, dass das Aluminium zur Totzeit eluiert (bei 1,10 min). Dies deutet darauf hin, dass keine stabilen anionischen Komplexe in den Modellen vorliegen und wahrscheinlich nur freie oder locker mit Malatliganden gebundene Aluminiumionen vorhanden sind. Neben dem ersten Signal, in dem praktisch alles Aluminium enthalten ist, kann im Bereich einer Retentionszeit von 5 min eine sehr leichte Anhebung der Basislinie in beiden Modell-Systemen (DL- und L-Malat) beobachtet werden. Da es sich hierbei jedoch um sehr geringe Speziesmengen handelt und die Retentionszeit sich nicht einem in den andern Modellen gefundenen Komplexen zuordnen lässt, wird auf eine nähere Untersuchung verzichtet.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass bei einem pH-Wert der Modelllösung von 3 in beiden Systemen keine anionischen Spezies gefunden werden. Eine Erklärung hierfür könnte u.a. der Protonierungsgrad der Äpfelsäure sein. Durch das hohe Angebot an Protonen wird es der Carbonsäure erschwert, Komplexe mit dem Aluminium zu bilden. Dass dieser Ansatz nicht die vollständige Erklärung sein kann, soll anhand des  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Komplexes gezeigt werden: Die Kristallisationsbedingungen des Komplexes liegen bei einem  $\text{pH} \approx 1$ . Unter solchen Bedingungen kann von einer vollständig protonierten

Citronensäure ausgegangen werden und dennoch bildet sich das stabile Komplexanion  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ .



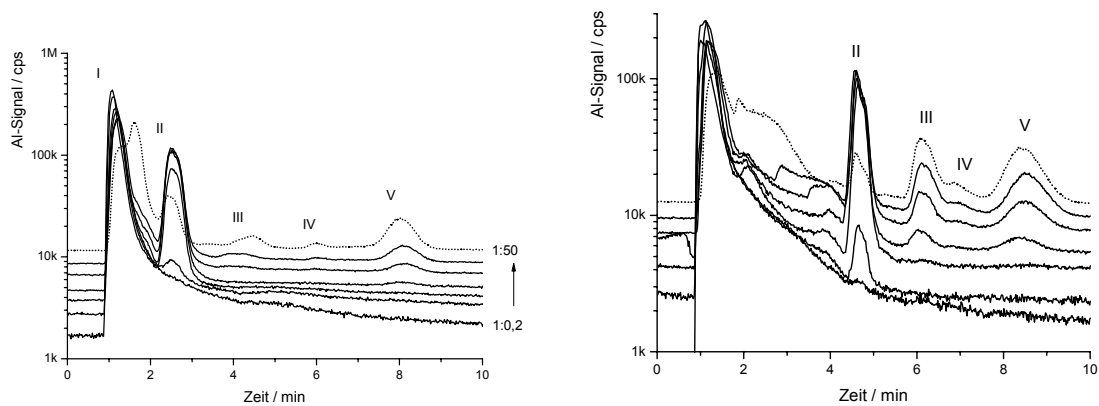
**Abb. 9.11:** Links: Al-L-Malat pH 3 mit Grad 8.2. Rechts: Al-DL-Malat pH 3 mit Grad 8.2.

### Al-Malat-Modelle mit pH 4

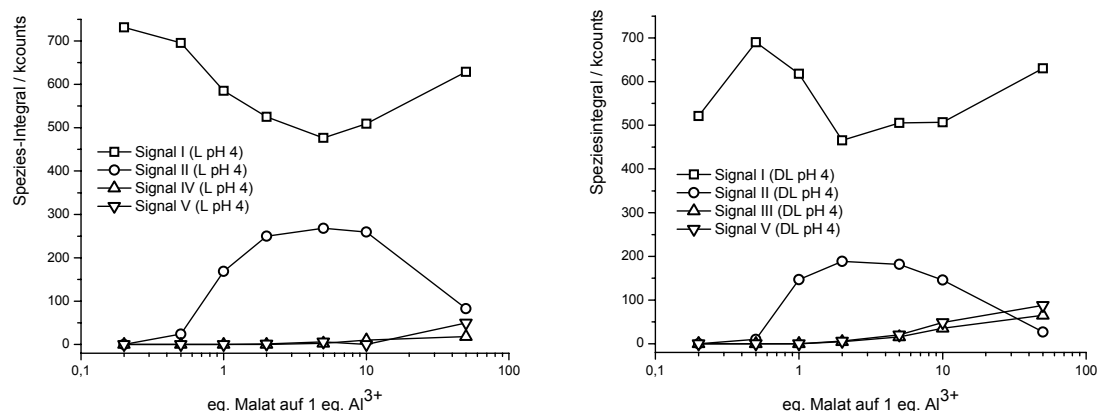
Wird der pH-Wert der Modelllösungen nur um eine Einheit auf 4 angehoben, so hat dies drastische Konsequenzen für die Komplexbildung. In Abb. 9.12 sind die erhaltenen Chromatogramme der L- und DL-Modelle bei verschiedenen Metall-Ligand-Mischungsverhältnissen zu sehen. Hier ist darauf hinzuweisen, dass zur Verbesserung der chromatographischen Trennung das Gradientenprogramm im rechten Teilbild verändert worden ist. Aus diesem Grund unterscheiden sich die Zeiten der Spezies II in beiden Systemen. Die in Abb. 9.1 getroffenen Zuordnungen der anionischen Spezies der DL- und L-Modelle lassen sich bereits bei pH 4 wieder finden und bestätigen. Als einheitlicher Trend in beiden Systemen ist die Zunahme aller anionischen Spezies mit zunehmendem Ligandanteil zu nennen. Weiterhin ist in beiden Systemen (DL- und L-Malat) ein Rückgang der Spezies II bei einem 50fachen Ligandüberschuss zu erkennen (gepunktetes Chromatogramm). Im Gegensatz dazu werden die Speziesgehalte von III bis V stetig größer. Eine mögliche Schlussfolgerung aus diesem Verhalten könnte sein, dass die Spezies III bis V einen höheren Malatanteil enthalten und dass durch die hohe Ligandkonzentration das Gleichgewicht auf die Seite der ligandreichen Produkte verschoben wird.

In Abb. 9.13 sind die erhaltenen Integrale der Chromatogramme aus Abb. 9.12 aufgetragen. Aus ihnen lässt sich gut erkennen, dass die Spezies II in beiden Systemen noch nicht die Hauptspezies darstellt, da bei pH 4 mehr Aluminium in dem Summenintegral der Spezies I gefunden wird. Weiterhin zeigt es sich, dass Spezies II im Bereich eines Al-Ligand-Verhältnisses von 1:5 den maximalen Speziesgehalt bildet. Dieses analoge Verhalten der beiden Komplexanionen ist von großer Bedeutung, da

Spezies II des L-Malat-Systems der kristallographisch beschriebene Komplex  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  ist, wohingegen die Spezies II des DL-Systems noch nicht kristallin erhalten werden konnte. Viele Experimente erhärten jedoch die Vermutung, dass es sich hierbei um einen analog aufgebauten Komplex handeln wird, der über die racemische Zusammensetzung der Äpfelsäure eine etwas andere Größe haben wird, weshalb sich die Retentionszeiten beider Spezies leicht unterscheiden. Für Spezies III, IV und V wird – soweit sinnvoll integrierbar – eine stetige Zunahme mit steigendem Malatgehalt gefunden. Das Aluminium des Summenintegrals I zeigt dagegen ein eher uneinheitliches Verhalten. Im Vergleich mit den Spezies II beider Systeme kann ein inverser Zusammenhang festgestellt werden. Im optimalen Bereich von Spezies II durchläuft der Aluminiumgehalt von Spezies I ein Minimum.



**Abb. 9.12:** Einfluss der Ligandkonzentration auf die Speziesausbildung. Links: Al-L-Malat-Modelle pH 4 mit Grad 8.2. Rechts: Al-DL-Malat-Modelle pH 4 mit Grad 8.7

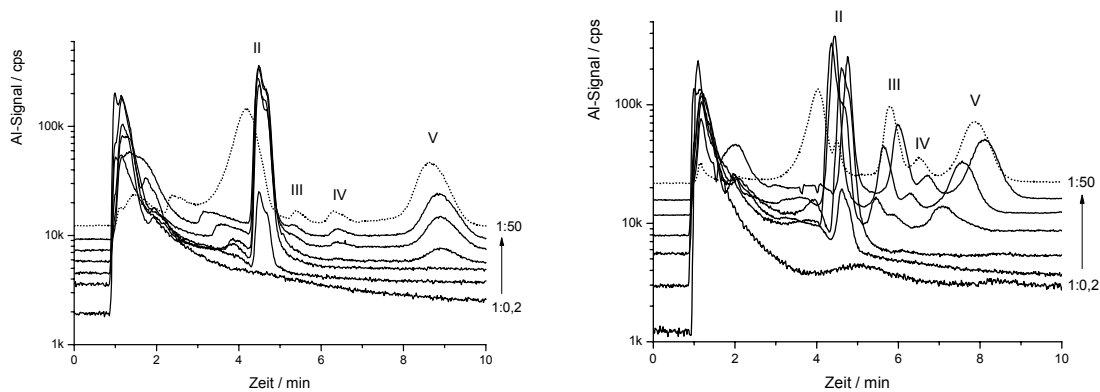


**Abb. 9.13:** Abhängigkeit der Speziesausbildung vom Ligandgehalt bei einem Modell-pH-Wert von 4. Links: Auftragung der gefundenen Al-L-Malat-Speziesgehalte aus Abb. 9.12 (links). Rechts: Auftragung der gefundenen Al-DL-Malat-Speziesgehalte aus Abb. 9.12 (rechts).

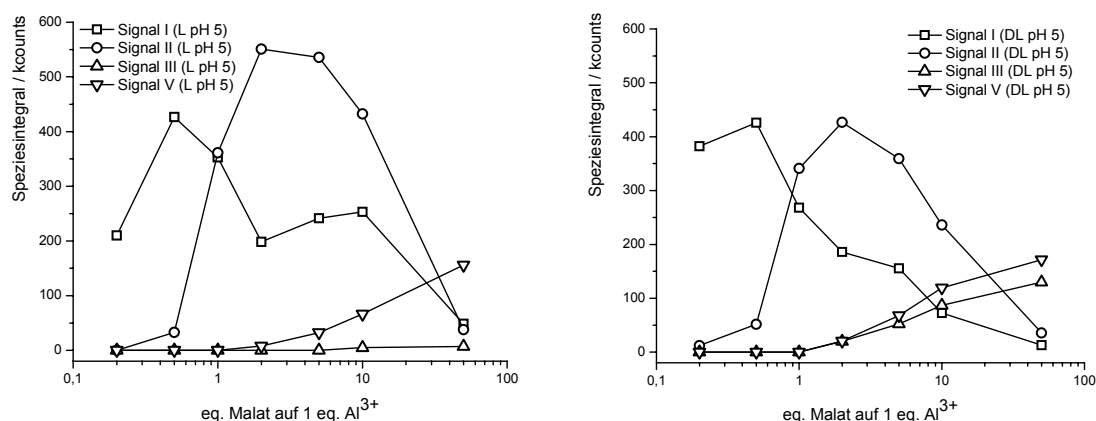
### Al-Malat-Modelle mit pH 5

Eine Einstellung der Modelllösungen auf pH 5 führt zu den in Abb. 9.14 gezeigten Chromatogrammen. Die Retentionszeiten der Spezies in den DL-Malat-Chromatogrammen variieren etwas, was in diesem Fall auf Pumpenprobleme zurückgeführt werden kann. Dies hat für die Integration jedoch kaum Auswirkung. Neben einer stetigen Zunahme der Speziesgehalte III bis V in beiden Modellen ist in der 1:50-Mischung das Auftreten einer neuen Spezies bei einer Retentionszeit von ca. 4 min erkennbar (gepunktetes Chromatogramm). Ihr Gehalt bleibt in den Auftragungen der Speziesgehalte in Abb. 9.15 in beiden Systemen unberücksichtigt. In beiden Graphiken zeigt es sich, dass Spezies II die Hauptspezies ausbildet. Lediglich im Bereich kleiner Ligandkonzentrationen wird ein erhöhter Gehalt an Spezies I (freies Aluminium) gefunden, was als sinnvoll erachtet werden kann. Auch bei diesem pH-Wert wird bestätigt, dass bei einer Metall-Ligand-Mischung von 1:5 der maximale Gehalt an Spezies II in beiden Systemen vorliegt. Für die Spezies III bis V kann ein deutlich höherer Gehalt im Vergleich mit den Modellen bei pH 4 gefunden werden.

Zusammenfassend zeigt es sich, dass im Vergleich mit dem pH 4-System ähnliche Trends in der Ausbildung der anionischen Spezies gefunden werden. Der höhere Deprotonierungsgrad der Äpfelsäure ermöglicht dabei eine deutlich stärkere Ausbildung der anionischen Komplexionen auf Kosten des Gehaltes an freiem Aluminium.



**Abb. 9.14** Links: Al-L-Malat-Modelle pH 5 mit Grad 8.7. Rechts: Al-DL-Malat-Modelle pH 5 mit Grad 8.7.

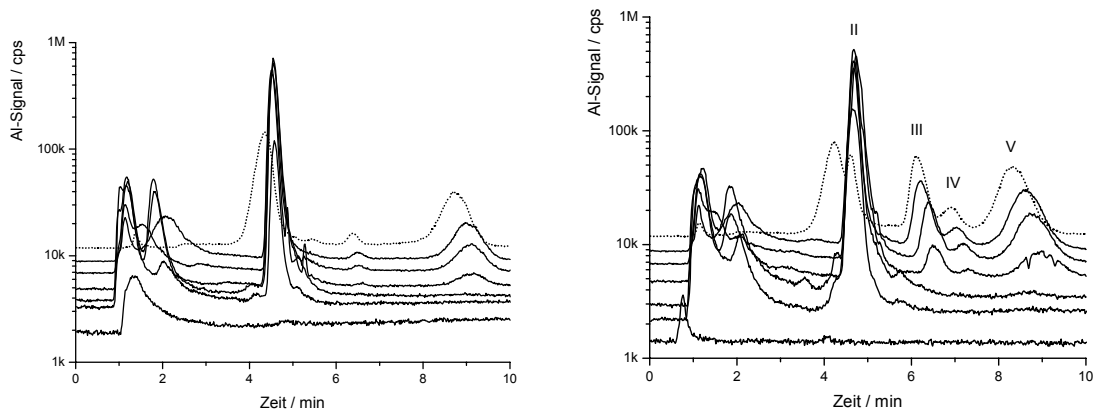


**Abb. 9.15:** Abhängigkeit der Speziesausbildung vom Ligandgehalt bei einem Modell-pH-Wert von 5. Links: Auftragung der gefundenen Al-L-Malat-Speziesgehalte aus Abb. 9.14 (links). Rechts: Auftragung der gefundenen Al-DL-Malat-Speziesgehalte aus Abb. 9.14 (rechts).

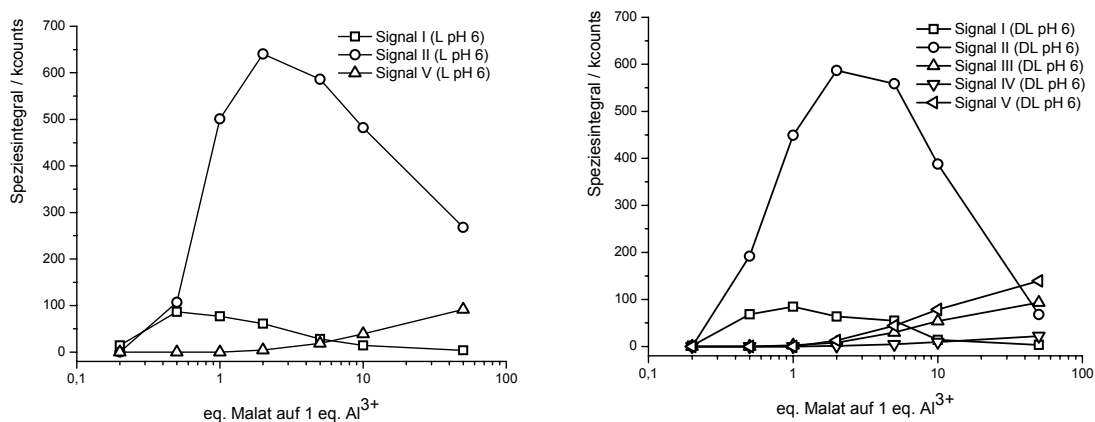
### Al-Malat-Modelle mit pH 6

Bei Modelllösungen mit pH 6 und geringen Ligandanteilen zeigt es sich in Abb. 9.16, dass noch Aluminium auf der Trennsäule befinden muss und nicht in gewohnter Weise zur Totzeit eluiert. In diesem pH-Bereich darf nicht mehr von Aluminiumhexaaquoionen der Ladung  $3+$  ausgegangen werden. Vielmehr sind bereits Wassermoleküle durch Hydroxygruppen ersetzt, was die positive Ladung kompensiert und eventuell über Kondensationsreaktionen zu größeren polynuklearen Aluminiumionen führen kann. Diese Addukte, bei denen es sich eventuell auch um  $Al_{13}$ -Ionen handelt, könnten auch durch ihre Größe oder durch sekundäre Wechselwirkungen an dem Material der stationären Phase Retention erfahren. Da der Eluent auf pH 4 eingestellt ist, löst dieser kontinuierlich dieses Aluminium, was letztlich zu einer sichtbaren Basislinienerhöhung führt. Aus diesen Gründen ist es bei solchen Modellen unerlässlich, den oben beschriebenen Spülschritt nach jedem Chromatogramm durchzuführen.

Neben den genannten Problemen zeigen beide Modell-Systeme aus Abb. 9.16 ein vergleichbares Verhalten mit den bereits betrachteten Modellen. Spezies II zeigt wieder bei dem Metall-Ligand-Mischungsverhältnis 1:5 den größten Speziesgehalt. Im Vergleich mit den anderen drei untersuchten pH-Werten ist die Dominanz der Spezies II in beiden Systemen noch größer geworden. Dabei stammt das Aluminium hauptsächlich von dem freien Aluminium, weil die Spezies III bis V in vergleichbaren Gehalten in beiden Lösungen (pH 5 und 6) vorliegen. Analog zu den Modellen des pH 5-Bereichs werden auch hier bei der Metall-Ligand-Mischung 1:50 neue Spezies mit einer Retentionszeit von  $\approx 4,2$  min gefunden, die einen nennenswerten Anteil in beiden Modellen ausmachen.



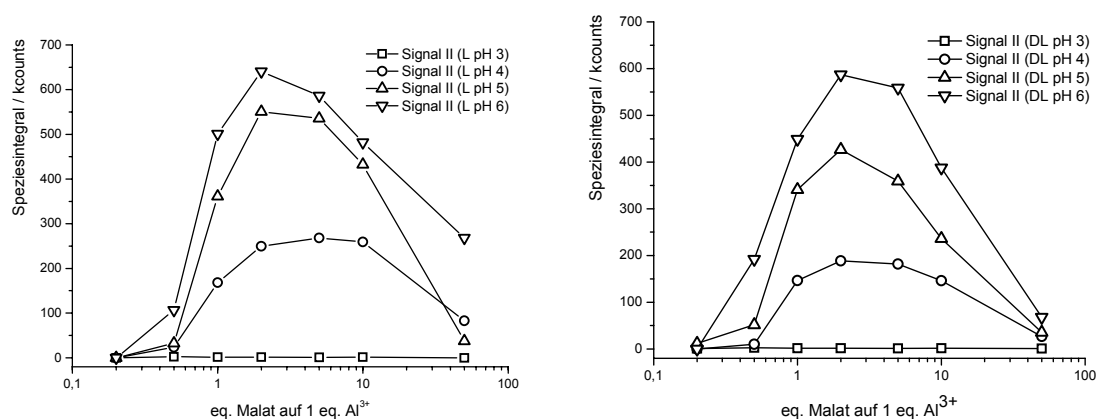
**Abb. 9.16:** Links: Al-L-Malat pH 6 Grad 8.8b. Rechts: Al-DL-Malat pH 6 Grad 8.8b.



**Abb. 9.17:** Abhängigkeit der Speziesausbildung vom Ligandgehalt bei einem Modell-pH-Wert von 6. Links: Auftragung der gefundenen Al-L-Malat-Speziesgehalte aus Abb. 9.16 (links). Rechts: Auftragung der gefundenen Al-DL-Malat-Speziesgehalte aus Abb. 9.16 (rechts).

### Vergleich des Speziessignals II in den L- und DL-Malat-Modellen

Abschließend soll nochmals das analoge Verhalten des Speziessignals II, das oft die Hauptspezies in beiden Modell-Varianten stellt, vergleichend herausgehoben werden. Dazu ist in Abb. 9.18 die Auftragung der gefundenen Speziesgehalte in Abhängigkeit von der Metall-Ligand-Mischung und des eingestellten Modell-pH-Werts zu sehen. In beiden Systemen liegt bei einem Mischungsverhältnis von 1:2 bis 1:5 das Optimum zur Speziesausbildung vor. Da die Spezies II im Al-L-Malat-Modell zweifelsfrei als  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Anion identifiziert ist, muss aus den erhaltenen Daten geschlossen werden, dass kein primitiver Zusammenhang zwischen Komplexstöchiometrie und optimalen Mischungsverhältnis vorliegt. Das analoge Verhalten der Spezies II des DL-Systems führt zu der Vermutung, dass es sich um einen ähnlich aufgebauten Komplex  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  handelt. Dies ist von großem Interesse, da im Al-DL-Malat-Modell die Spezies II die Hauptspezies stellt und weiterhin diese Spezies II als neue Hauptspezies nach dem Zerfall des  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anions gefunden wird.

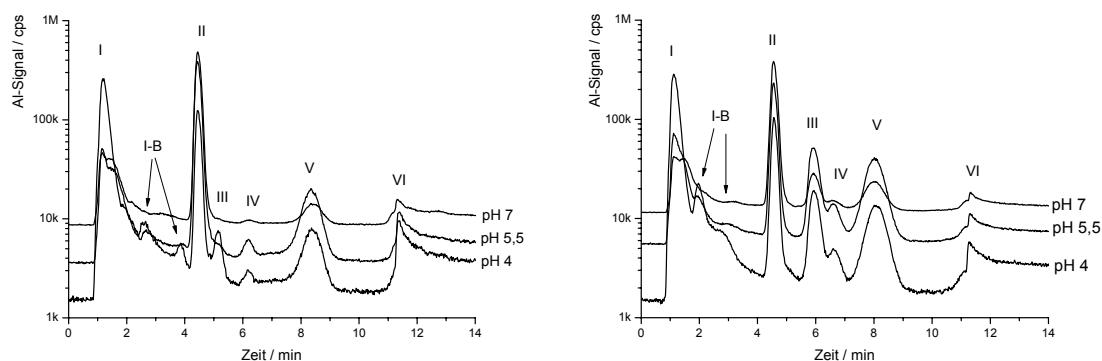


**Abb. 9.18:** Links: Gehalte an Spezies II in den Al-L-Malat-Modellen bei den vier untersuchten pH-Werten. Rechts: Gehalte an Spezies II in den Al-DL-Malat-Modellen.

### Einfluss des Proben-pH-Werts

Im vorherigen Abschnitt ist der Einfluss des pH-Wertes auf die Ausbildung der verschiedenen anionischen Al-Malat-Spezies bei verschiedenen Mischungsverhältnissen bereits deutlich geworden. Es hat sich gezeigt, dass der Gehalt der Spezies II bis V mit zunehmendem pH-Wert auch größer wird. Um diesen Effekt eingehender untersuchen zu können, werden für eine Metall-Ligand-Stöchiometrie in beiden Systemen die pH-Werte der Modelllösung in halben pH-Schritten variiert. Dabei wird nur ein Mischungsverhältnis von Metall:Ligand 1:10 untersucht. Der Grund zur Wahl dieses Verhältnisses ist der noch hohe Gehalt der Hauptspezies II und die schon gut ausgebildeten Spezies III bis V. Dabei ist die Ligandkonzentration jedoch noch nicht so hoch, dass sich die gänzlich anderen Speziesausbildungen der 1:50-Mischungen bilden und stören.

In Abb. 9.19 sind jeweils drei ausgewählte Chromatogramme für das DL- und L-Malat-System zu sehen, deren Benennung konsistent mit der Abb. 9.1 ist. Zusätzlich zu den bereits bekannten Spezies ist auch das durch den Spülschritt eluierende Aluminium bei 11 min Laufzeit zu sehen. An diesem Aluminium und dem gemessenen Gesamtaluminiumintegral kann abgeschätzt werden, in welchem Umfang Aluminium auf der Säule verbleibt.



**Abb. 9.19:** Links: Al-L-Malat-Modell 1:10. Rechts: Al-DL-Malat-Modell 1:10.

In den Tabellen 9.5 und 9.6 sind die erhaltenen Aluminiumgehalte der chromatographischen Speziestrennungen von Modelllösungen in einem pH-Bereich von 2,0 bis 9,0 in  $\frac{1}{2}$ -Schritten enthalten. Dabei wird der Speziessummengehalt I in zwei Werte unterteilt: Unter Spezies I ist das Aluminium zu verstehen, das zur Totzeit die Säule verlässt. Zusätzlich wird der Speziesgehalt I-B in den Tabellen angegeben, der hier getrennt vom freien Aluminium (Spezies I) angegeben wird. Weiterhin sind das Aluminium, das durch den Spülschritt die Säule verlässt, und der Gesamtaluminiumgehalt enthalten.

Die Variation der Al-Gesamtgehalte in den Proben lässt sich zum Teil auf statistische Abweichungen (Fehler bei der Modell-Herstellung und der Messung) zurückführen. Einen weitaus größeren Einfluss auf das detektierte Aluminium hat der jeweilige pH-Wert der Probenlösung.

**Tabelle 9.5:** Integrale (in kcounts) des Al-L-Malat-Systems mit Soll-pH und Retentionszeiten.

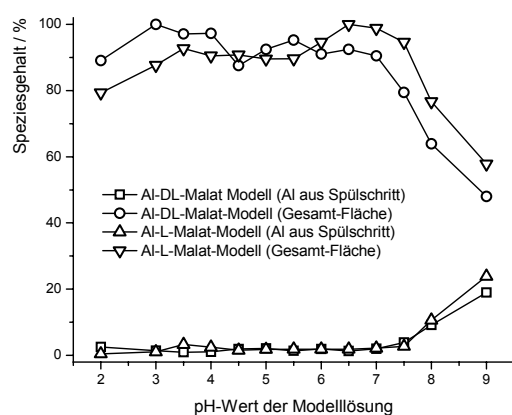
pH	I	I-B	II	III	IV	V	Spül- Rest	Gesamt Integral
2,0	657,20	30,00	2,33	0	0	0	4,14	693,13
3,0	737,98	16,02	1,16	0	0	0	9,41	766,17
3,5	714,08	37,22	22,89	3,98	0	2,65	28,65	809,88
4,0	535,93	40,00	158,44	10,25	1,49	22,52	21,77	790,48
4,5	363,12	33,00	315,41	7,72	3,47	57,49	13,63	793,40
5,0	247,67	20,70	417,31	4,62	4,34	71,89	15,84	782,41
5,5	165,21	11,50	518,25	2,99	3,90	64,76	16,46	783,17
6,0	43,39	91,82	636,46	0	2,34	36,10	16,28	826,38
6,5	179,12	8,22	651,82	0	0,90	17,36	16,38	873,80
7,0	58,29	116,00	646,39	0	1,45	22,15	19,01	863,34
7,5	59,98	149,00	577,76	0	0,96	15,08	23,58	826,58
8,0	54,23	150,80	273,48	0	0	6,89	92,88	670,13
9,0	207,69	89,05	0	0	0	0	208,63	505,37
$t_R$ :	1,15	2,6/3,9	4,43	5,15	6,2	8,35	(11)	



**Tabelle 9.6:** Integrale (in kcounts) des Al-DL-Malat-Systems mit Soll-pH und Retentionszeiten.

pH	I	I-B	II	III	IV	V	Spül- Rest	Gesamt Integral
2,0	687,15	44,73	16,33	0	0	0	22,1	770,31
3,0	828,86	23,15	0,562	0	0	0	12,23	864,82
3,5	747,06	48,52	22,93	5,02	0	7,46	8,03	839,70
4,0	527,69	72,73	135,30	39,58	6,04	50,78	9,26	841,39
4,5	293,32	59,00	190,99	77,40	14,53	105,51	16,60	757,33
5,0	195,86	45,98	272,89	102,12	20,08	144,00	18,49	799,41
5,5	177,97	40,81	310,56	109,87	20,13	152,82	11,87	824,02
6,0	53,71	86,86	463,57	64,45	10,55	91,55	16,46	787,15
6,5	54,66	91,59	496,96	55,99	10,20	78,85	11,19	799,44
7,0	53,17	101,39	519,42	37,27	5,46	48,56	17,21	782,48
7,5	68,89	140,58	398,30	21,27	2,49	21,88	33,56	686,98
8,0	54,73	187,04	202,03	22,69	0	6,96	79,34	552,77
9,0	178,27	72,23	0,76	0	0	0	164,00	415,31
$t_R$ :	1,11	1,9/1,5	4,55	5,93	6,58	8,01	(11)	

Die ermittelten Speziesgehalte aus den Tabellen 9.5 und 9.6 werden zur Normierung ins Verhältnis mit ihrem jeweils höchsten Gesamtaluminiumgehalt (= 100%) gesetzt. Durch diese Vorgehensweise wird die in Abb. 9.20 erhaltene Abhängigkeit des Gesamt-Aluminiumgehaltes bewahrt. Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass außer den ersten Werten bei pH 2,0 das detektierte Aluminium zunächst bis zu einem Proben-pH-Wert von  $\approx 7$  annähernd konstant bleibt. Ab einem pH-Wert von 7,5 ist jedoch bis zum Endwert von pH 9,0 ein stetiger Abfall zu sehen, der letztlich dazu führt, dass die Wiederfindungsraten nur noch bei ca. 60% liegen. Zusätzlich deutet das Ansteigen des über den Spülschritt eluierten Aluminiums ab einem Proben-pH-Wert von 7,5 auf das gleiche Problem hin. Ein Anteil von ca. 20% muss von den Wiedergefundenen 60% nochmals abgezogen werden, wodurch letztlich bei einem Proben-pH-Wert von 9,0 nur noch ca. 40% als Al-Malat-Spezies wiedergefunden werden.

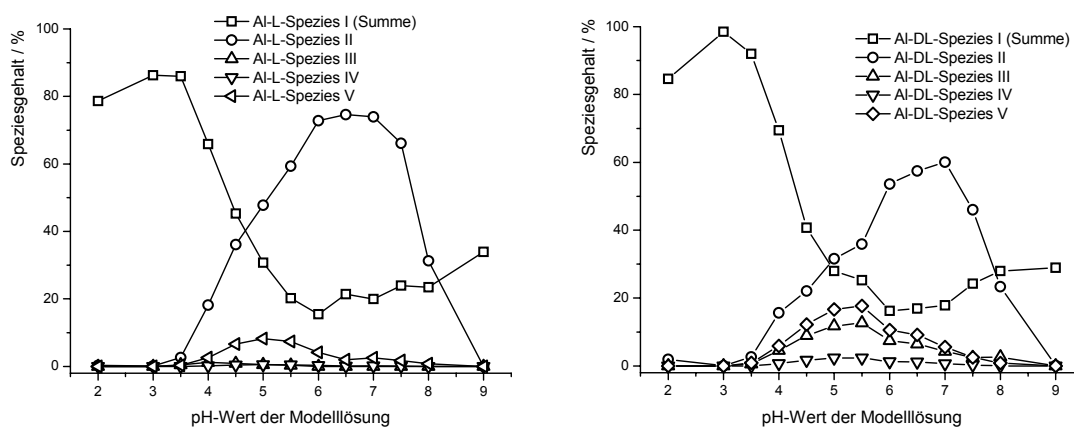
**Abb. 9.20:** Gesamtintegral und Al aus Spülschritt der L- und DL-Modelle.

Die Abhängigkeit der Speziesausbildung vom pH-Wert wird in Abb. 9.21 für beide Malat-Systeme ersichtlich. Die Werte sind, wie oben beschrieben, auf einen Gesamtaluminium-

gehalt von 100% normiert. Da die Wiederfindung des Aluminiums bei hohen pH-Werten bis auf ca. 60% zurückgeht, wird auch in der Summation der Gehalte aus Abb. 9.21 nur der jeweilige Gesamtwert gefunden. Es ist deutlich zu sehen, dass die Erkenntnisse aus den Experimenten zum Mischungseinfluss auch hier bestätigt werden: Mit zunehmendem Proben-pH-Wert wird der detektierte Aluminiumgehalt von Spezies I (und I-B) geringer. Das Ansteigen des Speziesgehaltes II im Bereich von pH 3 bis 6 kann ebenfalls bestätigt werden. Die Speziesausbildung von II durchläuft zwischen pH 6 und 7 ein Maximum und fällt ab einem pH-Wert von 7,5 deutlich ab.

Neben den Spezies I und II in den Al-L-Malat-Modellen spielen die Gehalte der Spezies III bis V nur eine geringere Rolle. Das Maximum der Speziesausbildung von III liegt bei pH 4 und erreicht 1,2% vom Gesamtgehalt. Spezies IV weist bei pH 5 und 5,5 einen Speziesmaximalgehalt von 0,5% auf. Deutlich mehr Aluminium ist in Spezies V zu finden, die bei pH 5 etwa 8,2% vom Gesamtaluminium enthält.

In den Al-DL-Malat-Modellen wird für Spezies III bei pH 5,5 ein Maximalgehalt von 12,7% gefunden. Auch die beiden folgenden Spezies zeigen ihren maximalen Gehalt bei diesem pH-Wert. Spezies IV bindet dabei 2,3%, Spezies V 17,7% des Aluminiums.



**Abb. 9.21** Links: Al-L-Malat-Modell 1:10. Rechts: Al-DL-Malat-Modell 1:10.

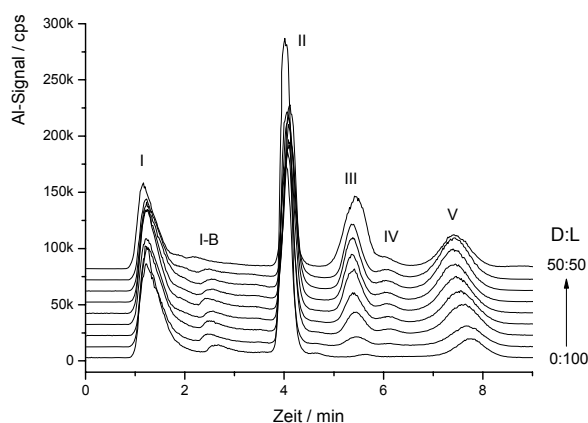
Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass auch bei der eingehenden Untersuchung der pH-Abhängigkeit der Speziesausbildung ein vergleichbares Verhalten für die Spezies II in beiden Systemen gefunden werden kann. Dies spricht aus den schon oben beschriebenen Gründen für die Existenz eines analog aufgebauten Komplexanions. In ähnlicher Weise kann auch für Spezies V beider Modell-Systeme eine Analogie postuliert werden: Sowohl

das Metall-Ligand-Mischungsverhältnis als auch der pH-Einfluss führen zu einem vergleichbaren Trend in der Speziesausbildung der beiden Ionen.

Die Grenzen der aufgebauten Trennmethode werden bei pH-Werten über 8 erreicht und die Wiederfindungsrate des Aluminiums wird unbefriedigend. Der verwendete Spülschritt müsste verlängert, oder es müsste eine aggressivere Spüllösung (niedrigerer pH-Wert) verwendet werden.

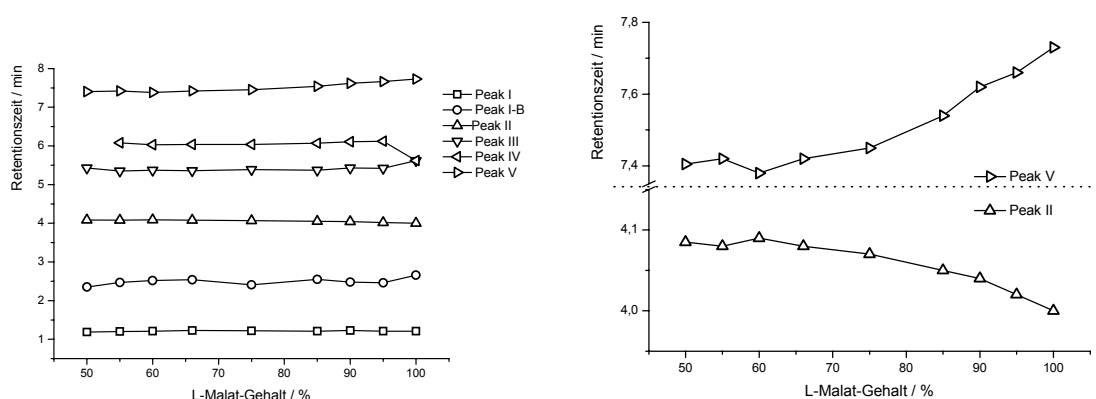
### Einfluss des Enantiomerenverhältnisses

Die bisher präsentierten Versuche zur Charakterisierung des Al-Malat-Systems gehen entweder von einer enantiomerenreinen L-Äpfelsäure oder einer racemischen DL-Äpfelsäure als Komplexlignand aus. Dabei zeigen sich Gemeinsamkeiten (z.B. Komplexladung, pH-Abhängigkeit) und Unterschiede (z.B. Retentionszeiten, Möglichkeit der Kristallisation der Speziesanionen) im Vergleich beider Malat-Systeme. In diesem Zusammenhang ist von Interesse, ob es über spezielle D- und L-Mischungsverhältnisse möglich ist, gewisse Speziesausbildungen zu verstärken oder zu unterdrücken. Weiterhin ist zu untersuchen, inwiefern sich die Retentionszeiten zwischen den beiden Extrem-Mischungen (enantiomerenrein und racemisch) verändern, da es sich um zwei verschiedene Verbindungen handelt. Besonders interessant sind die Spezies II und V der beiden Modellsysteme, da für sie analog aufgebaute Ionen angenommen werden, die gleiche Stöchiometrie, aber eine andere Konstitution aufweisen. Für die Spezies III und IV muss an einen solchen Vergleich kritisch herangegangen werden, da einiges dafür spricht, dass diese Ionen nicht in einem direkten stöchiometrischen Zusammenhang stehen. Zur Ermittlung des Einflusses der Enantiomerenmischung werden Modelllösungen mit einem pH 5 und einem Metall:Ligand-Verhältnis von 1:10 eingesetzt, da in diesen Proben alle Spezies mit ausreichendem Gehalt vorhanden sind.



**Abb. 9.22:** Enantiomeren-Mischungs-Experimente von 100:0 bis 50:50 DL-Malat mit folgenden L-Malat-Gehalten: 50/55/60/66/75/85/90/95/100. Gradient 8.10.

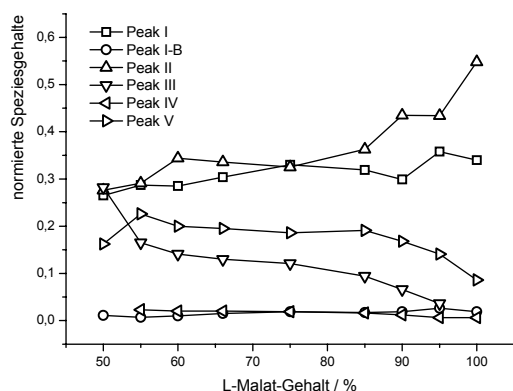
Für Modelllösungen mit unterschiedlichen Enantiomerenverhältnissen sind in Abb. 9.22 die erhaltenen Chromatogramme zu sehen. Hier können bereits Änderungen in den Retentionszeiten und in den Speziesgehalten festgestellt werden. Zur genaueren Untersuchung der Retentionszeitveränderungen sind die erhaltenen Zeiten für die getrennten Komplexe gegen das eingesetzte Enantiomerenverhältnis in Abb. 9.23 aufgetragen. Zunächst fällt auf, dass keine größeren Effekte feststellbar sind. Bei einer Ausschnittsvergrößerung der Spezies II und V zeigt es sich jedoch, dass annähernd kontinuierliche Retentionszeitverschiebungen vorliegen. Da die Zeit-Änderungen gering sind und die Signalbreiten im Vergleich dazu groß sind, kann leider nicht gezeigt werden, dass wahrscheinlich beide analog aufgebauten Ionen zeitgleich in Lösung vorkommen. Damit würde die erhaltene Retentionszeit das Maximum eines Summensignals ausdrücken. Für weitergehende Aussagen wären deutlich bessere Auflösungen des chromatographischen Systems erforderlich.



**Abb. 9.23:** Links: Speziesretentionszeiten der Enantiomeren-Mischungs-Experimente aus Abb. 9.19. Rechts: Retentionszeitänderungen von Spezies II und V in vergrößerter Darstellung.

Deutlichere Unterschiede in den DL- und L-Malat-Modellen zeigen sich in der Ausbildung der verschiedenen Speziesgehalte. Als Beispiel soll der Komplex III aus Abb. 9.22 genannt werden, der in dem Al-L-Malat-Modell nicht enthalten ist, mit zunehmendem D-Malat-Gehalt immer mehr an Bedeutung gewinnt und schließlich mit ca. 30% im racemischen Gemisch eine wichtige Hauptspezies darstellt. Die erhaltenen Speziesgehalte aus den Chromatogrammen sind in Abb. 9.24 enthalten. In dieser Graphik ist der Speziesgehalt in Abhängigkeit zum Enantiomerenmischungsverhältnis aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Speziesgehalte beim Durchlaufen der Mischungsverhältnisse einem Trend folgen (aufsteigend oder absteigend) und keine Maxima oder Minima besitzen. Als einziger Ausreißer muss Spezies V der racemischen DL-Mischung genannt werden, dessen Gehalt nicht dem sonstigen ansteigenden Trend folgt und dessen Gehalt etwas einbricht. Es muss

darauf hingewiesen werden, dass das kontinuierliche Betrachten des Übergangs der Spezies III und IV kritisch ist. Gerade Spezies III des L-Systems (vgl. Abb. 9.1) zeigt deutlich andere Retentionszeiten und es wird wahrscheinlicher sein, dass neben der Spezies III des L-Malat-Systems schon durch geringe Mengen an D-Äpfelsäure etwas der Spezies III des DL-Systems gebildet wird. Somit muss die Zunahme der Spezies III in Abb. 9.24 mit zunehmender D-Malat-Konzentration anders gedeutet werden.



**Abb. 9.24:** Normierte Integrale der Enantiomeren-Mischungs-Experimente aus Abb. 9.19.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die chromatographische Trennleistung des Systems nicht ausreicht, um eventuell vorhandene Spezies, die analog aufgebaut sind und sich nur geringfügig in ihrer Größe unterscheiden, nachzuweisen. Im Falle der Spezies II ist es prinzipiell denkbar, dass neben dem bereits kristallographisch beschriebenen  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Anion, das aus enantiomerenreiner Äpfelsäure gebildet ist, zwei weitere Komplexanionen gleicher Stöchiometrie existieren könnten: Zum einen könnte es sich um ein racemisch aufgebautes  $\text{Al}_4(\text{D-Malat})_2(\text{L-Malat})_2$  oder um den Komplex  $\text{Al}_4(\text{D-Malat})(\text{L-Malat})_3$  handeln. Aus diesen Überlegungen ergibt sich, dass in einem Misch-Modellsystem drei Spezies vorliegen könnten, deren Retentionszeitunterschiede nur gering sind.

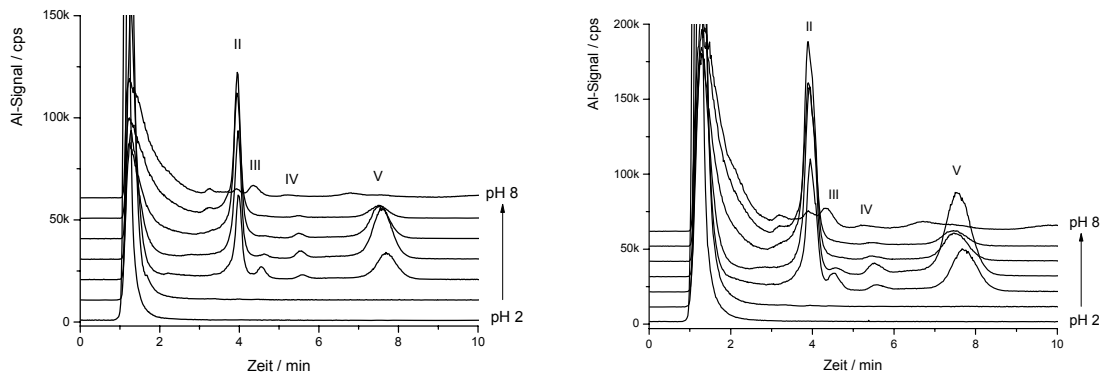
### Fremdsalz- und Temperatureinfluss (physiologische Bedingungen)

Die bislang untersuchten Al-Malat-Modelllösungen enthielten neben dem Aluminiumnitrat, der Carbonsäure und den Ammoniumionen keine weiteren Zusätze. Solche Bedingungen führen zwar zu einem einfachen Modell, entsprechen jedoch nicht unbedingt einer Matrix, wie sie in biologischen Systemen vorkommen kann. Ionen oder organische Moleküle (z.B. Zucker) können in Pflanzen- und Bodenproben über verschiedene Mechanismen in das Speziesgleichgewicht zwischen dem Aluminium und der Carbonsäure eingreifen. Neben dem pflanzenphysiologischen Interesse an der Speziesanalytik des Aluminiums ist im Hinblick auf medizinische Zusammenhänge das Komplexbildungs-

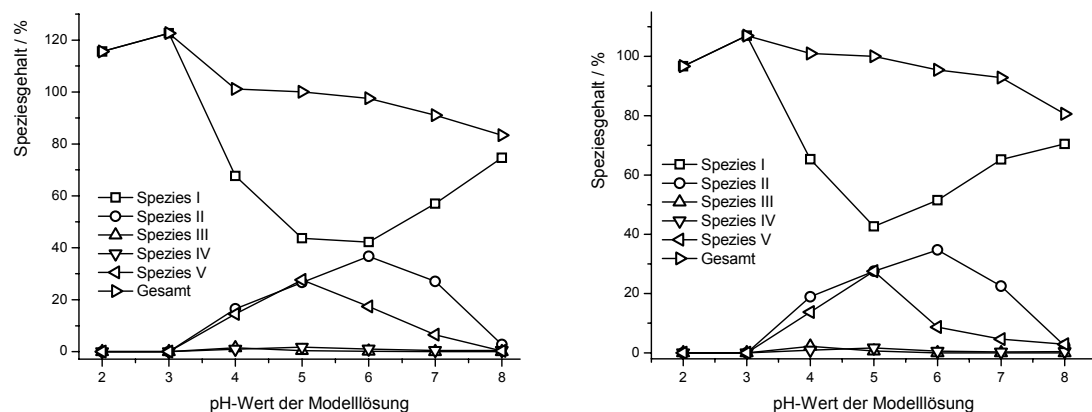
verhalten des Aluminiums in dem menschlichen Blutsystem von Bedeutung. Auf die Speziierung des Aluminiums in einer realen Blutprobe wird verzichtet, jedoch soll über ein einfacheres Modell im folgenden Abschnitt der Einfluss der Ionenstärke auf die Speziesausbildung untersucht werden. Dazu werden Proben hergestellt, die zusätzlich eine physiologische Menge Kochsalz (0,7%) enthalten. Weiterhin werden die Proben nicht bei Raumtemperatur, sondern bei 37 °C in einem Wärmeschrank gelagert, um den Temperatureinfluss zu berücksichtigen.

Die Konzentrationen an Aluminium und das Ligandverhältnis folgen dabei den Angaben aus einer von *G. Berthon* et al. 2002 herausgebrachten Publikation [67], die sich ausführlich mit der Speziierung der Aluminium-Malate im Blutsystem beschäftigt. Die in dieser Publikation aufgeführten Daten stammen von potentiometrischen Titrations mit anschließenden computerunterstützten Berechnungen. In der genannten Publikation werden sowohl die Stöchiometrien als auch deren pH-abhängige Stabilitätsbereiche für das Al-L-Malat-System aufgeführt. Ein Hauptanliegen der Experimente dieses Abschnittes ist es, einen Vergleich der publizierten und der in dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse durchzuführen.

Zur Charakterisierung des Systems werden Al-L-Malat-Modelllösungen in einem pH-Bereich von 2 bis 8 verwendet, die  $\beta(\text{Al}) = 13,6 \text{ mg/L}$  ( $c = 0,5 \text{ mmol/L}$ ) enthalten und einen 20-fachen Ligandüberschuss aufweisen. In Abb. 9.25 werden die erhaltenen Chromatogramme wiedergegeben. Im linken Teilbild wurden die Speziesverteilungen wenige Tage nach dem Herstellen der Modelllösungen, im rechten nach einer zusätzlichen Zeit von einer Woche ermittelt. Die Auswertung der erhaltenen Signalfächen ist in Abb. 9.26 für beide Messtage aufgetragen. Zur Erhöhung der Vergleichbarkeit sind die Daten auf den Gesamtaluminiumgehalt eines mittleren pH-Wertes normiert. Dies erklärt, warum die Proben mit pH 2 und 3 Aluminiumgehalte  $> 100\%$  enthalten. Anhand des leichten Abfalls des Gesamtaluminiumgehaltes bei höheren pH-Werten lässt sich abschätzen, wie groß der Anteil an Aluminiumverbindungen ist, die auf der stationären Phase stark retardiert werden. Werden beide Messreihen miteinander verglichen, so zeigt es sich, dass praktisch die gleichen Speziesverteilungen gefunden werden. Dies deutet darauf hin, dass sich das Al-Malat-System bereits nach kurzer Zeit im Speziesgleichgewicht befindet. Ein Grund für das rasche Einstellen des thermodynamischen Endzustands könnte die erhöhte Temperatur von 37 °C sein, die die Komplexbaukinetik stark beschleunigt.



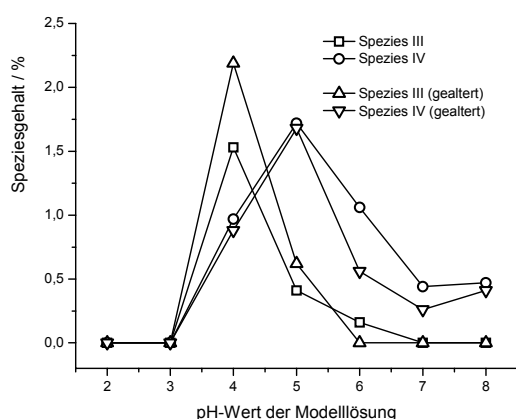
**Abb. 9.25:** Links: Messung der Al-L-Malat-Modelle vom 3.7.'06. Rechts: Messung der gleichen Modelle vom 10.7.'06



**Abb. 9.26:** Links: Messung Al-L-Malat-Modell unter physiologischen Bedingungen (mit 0,7% NaCl und gelagert bei 37 °C). Rechts: Gleiche Modelle, aber 7 d älter.

An dieser Stelle bietet sich ein Vergleich der Speziesverteilungen aus Abb. 9.26 mit den Ergebnissen aus Abb. 9.21 an, die unter ähnlichen Bedingungen ermittelt wurden. Als Unterschiede müssen neben dem vorhandenen NaCl und der anderen Lagertemperatur der etwas höhere Aluminiumgehalt und das Metall:Ligand-Verhältnis von 1:20 erwähnt werden. Im Vergleich zeigen die Speziesverteilungen ein unterschiedliches Verhalten. In den Proben unter physiologischen Bedingungen ist wesentlich mehr Aluminium im Summensignal der Spezies I enthalten. Ein Grund hierfür könnten Konkurrenzkomplexe sein, die sich mit dem in hohen Konzentrationen vorhandenen Chlorid bilden können. Die vormals dominante Spezies II verringert sich in diesen Proben auf einen Maximalwert von etwa 40%, der von den eindeutig identifizierbaren anionischen Al-Malat-Komplexen immer noch die Hauptspezies stellt. Interessanterweise ist der Gehalt an Spezies V in diesen Modellen im Vergleich mit dem normalen Modell stark erhöht (statt etwa 10% steigt der Gehalt auf über 20% an).

Neben dem Fremdsalzeffekt als Erklärung muss auch zu einem gewissen Teil der Einfluss des viel höheren Metall:Ligand-Verhältnisses von 1:20 in Betracht gezogen werden, da aus den Untersuchungen zur Mischungsabhängigkeit hervorgeht, dass mit zunehmendem Ligandüberschuss der Gehalt von Spezies II ab-, der von Spezies V jedoch zunimmt. Eine eindeutige Klärung kann nur durch eine zusätzliche pH-Variationsreihe unter den physiologischen Bedingungen, jedoch ohne NaCl-Zusatz und bei RT erbracht werden. Die beiden Spezies III und IV binden nur einen geringen Teil des vorhandenen Aluminiums, weshalb in Abb. 9.27 eine gesonderte Darstellung dieser beiden Speziesabhängigkeiten vom pH-Wert erfolgt. Beide Spezies liegen bis zu 2% im Modellsystem vor, wobei für Spezies III ein Speziesmaximalwert bei pH 4 und für Spezies IV einer bei pH 5 gefunden wird. Auch bei diesen Spezies kann keine grundlegend andere Ausbildung in den beiden Messreihen gefunden werden (lediglich bei Spezies III wird in der gealterten Lösung etwas mehr bei pH 4 gefunden).



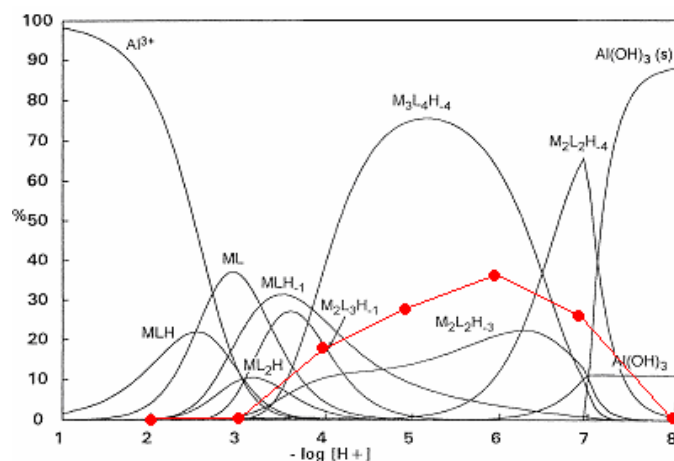
**Abb. 9.27:** Spezies III und IV der Al-L-Malat-Modelle unter physiologischen Bedingungen (mit 0,7% NaCl und gelagert bei 37 °C) in vergrößerter Darstellung.

Abschließend soll nun der Vergleich mit den in der Literatur publizierten Al-L-Malat-Speziesverteilungen erfolgen. Dazu wird in Abb. 9.28 eine Graphik aus der Publikation gezeigt, die die Ergebnisse zu den untersuchten Modelllösungen ( $\beta(\text{Al}) = 13,6 \text{ mg/L}$ , 1:20, 0,7% NaCl, 37 °C) enthält. Sie zeigt die berechneten Stabilitätskurven für angenommene Komplexe, deren Daten aus potentiometrischen Titrationsen gewonnen wurden. Zusätzlich sind die Messpunkte für das zweifelsfrei bestimmte Komplexanion  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  eingezeichnet, das die Haupt-Malat-Spezies stellt. Bei den von *G. Berthon* vorgeschlagenen Stöchiometrien fällt auf, dass diese Spezies in seinem Modell überhaupt nicht enthalten ist. Eine mögliche Spezies  $\text{M}_2\text{L}_2\text{H}_3$  könnte über eine Verdopplung zumindest zur Stöchiometrie des Komplexanions  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  führen, stellt in dem berechneten Modell jedoch nicht die Hauptspezies. Da die berechnete Hauptspezies  $\text{M}_3\text{L}_4\text{H}_4$  eine gänzlich andere Stöchiometrie aufweist, kann auch hier keine



Übereinstimmung gefunden werden. Die Zuordnung von Spezies V, die bei pH 4 und 5 den gleichen Aluminiumgehalt wie Spezies II aufweist, bereitet ebenfalls Probleme, da eine vergleichbare berechnete Kurve mit einem Speziesmaximum bei pH 5 nicht enthalten ist. Dieses Beispiel zeigt eindrucksvoll, dass es sich um ein sehr komplexes System handelt, und dass nur kristalline Spezies als Standards für die Ionenchromatographie zu zweifelsfreien Speziierungen führen. Weiterhin muss als große Stärke der Ionenchromatographie herausgestellt werden, dass es durchaus möglich ist, komplizierte Speziesmischungen – sofern die Komplexe während der Trennung stabil bleiben – zu separieren und quantitativ zu bestimmen. Aus solchen Daten lassen sich Stabilitätsbereiche sehr zuverlässig ermitteln.

Zur Verbesserung des in Abb. 9.28 gezeigten Verteilungsdiagramms müssten nun die Daten zur kristallinen  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Spezies und die Daten aus den IC-Messungen (Stabilitätsbereiche) verwendet werden, um das Computermodell verfeinern und korrigieren zu können. Denn obwohl verschiedenste Experimente durchgeführt wurden, bleiben bis zum jetzigen Zeitpunkt die Stöchiometrie und der strukturelle Aufbau der Spezies III bis IV noch unklar.



**Abb. 9.28:** Entnommene Graphik aus Lit. [67] mit eingezeichneten Werten der pH-abhängigen Speziesausbildung des  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Anions unter physiologischen Bedingungen (37 °C u. 0,7%ige NaCl-Matrix).

### 9.3 Das Verhalten des $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Speziesanions in Lösung

Im folgenden Teil soll auf die speziellen Eigenschaften des  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anions näher eingegangen werden. Bereits in Abb. 9.4 und 9.5 wurde das Chromatogramm dieses Anions im Zuge der Charakterisierung der verschiedenen Spezies in den Al-Malat-Modellen gezeigt. In diesem Zusammenhang wurde bereits darauf hingewiesen, dass das

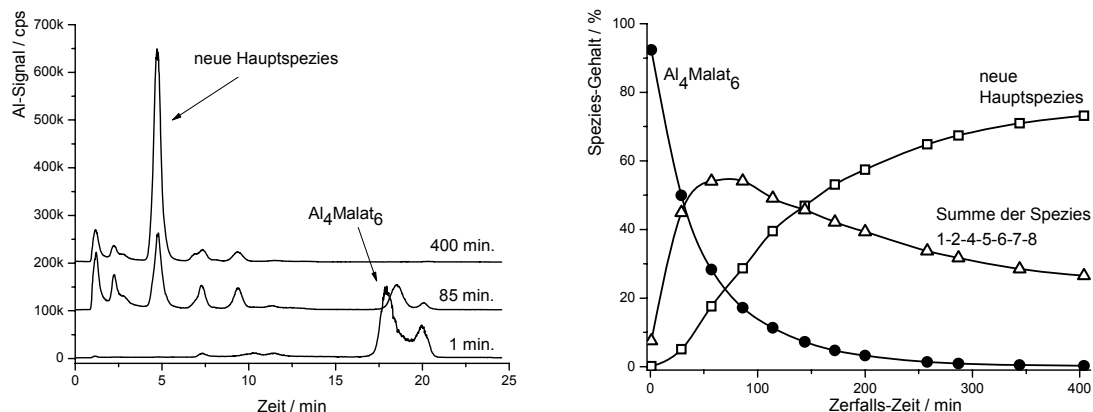
Komplexanion nach dem Lösen in Wasser nicht stabil ist und komplett zerfällt, wobei letztendlich eine neue Hauptspezies gebildet wird.

Die Ladungsbestimmung des  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anions wurde bereits in Abschnitt 9.1 besprochen. Aus der Auftragung der logarithmierten  $k$ -Werte gegen den Logarithmus der Eluentkonzentration wird eine Speziesladung von (4,80–) erhalten (vgl. Abb. 9.9 und Tab. 9.3). Neben dem Retentionsverhalten und der Ladung ist für die Speziesanalytik das Komplexumbauverhalten dieses Anions ein wichtiger Charakterisierungspunkt, auf den nun näher eingegangen werden soll.

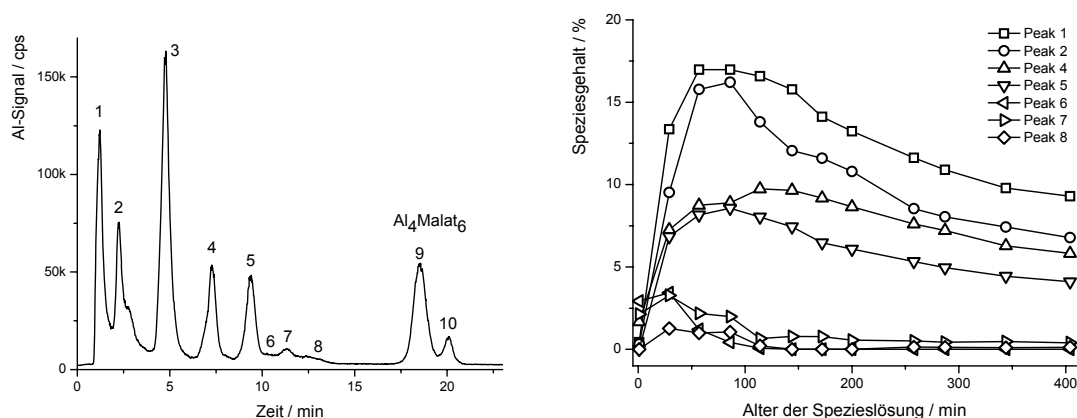
### **Untersuchungen zum temperaturabhängigen Komplexzerfall des $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anions**

Bei diesem Speziesanion können nach dem Auflösen in Wasser Komplexumbaureaktionen mittels IC-Trennung verfolgt werden. Im Gegensatz zu den bereits besprochenen Al-Citrat-Anionen  $\text{AlCit}_2$  und  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ , bei denen letztendlich eine Speziesmischung mit einem gewissen Teil des Anions bestehen bleibt (ca. 30-50%), zeigt sich für das  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anion ein kompletter Spezieszerfall. In einer gealterten Lösung kann kein Komplex detektiert werden. Dieses Verhalten erleichtert das Ermitteln des Zerfallsmechanismus enorm, da keine Rückreaktion (d.h. die Bildung des  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anions) berücksichtigt werden muss. In Abb. 9.29 ist das Zerfallsverhalten des Komplexanions bei einer Proben temperatur von 20 °C zu sehen. Im linken Teilbild sind drei repräsentative Chromatogramme ausgewählt, die die Modelllösung kurz nach dem Lösen des Kristalls, auf dem Höhepunkt des Gehaltes an intermediär gebildeten Spezies und am Ende der Versuchsreihe zeigen. Da es sich bei den verschiedenen Spezies um Anionen mit stark variabler Ladung handelt (bis zu 6–), ist zur Trennung die Verwendung der Gradiententechnik unerlässlich. Auffällig ist, dass in allen Chromatogrammen für das gelöste  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anion zwei Signale ermittelt werden. Da es in der Kristallstrukturanalyse keine Hinweise auf zwei Verbindungen gibt und die Zerfallsgeschwindigkeit für beide Signale gleich ist, wird für die folgenden Auswertungen die Summe der beiden Signale verwendet. Im rechten Teilbild aus Abb. 9.29 wird der zeitliche Verlauf der Umbaureaktionen wiedergegeben. Um die Übersichtlichkeit zu verbessern, sind darin nur drei Kurven enthalten: Die exponentielle Abnahme des  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anions, die Bildung von Intermediaten als Summenintegral und die langsame Bildung des thermodynamischen Endproduktes. Nach 7 h ist bei 20 °C praktisch alles  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$  zerfallen und von der neuen Hauptspezies sind knapp 80% in der Modelllösung nachweisbar. Wird eine solche Lösung nach mehreren Tagen untersucht, befindet sie sich

in ihrem thermodynamischen Gleichgewichtszustand. In solchen Lösungen sind ca. 90% des thermodynamischen Endproduktes nachweisbar.



**Abb. 9.29:** Zerfall des  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anions bei 20 °C. Links: Drei ausgewählte Chromatogramme der Spezieslösung mittels Gradientenelution. Rechts: Auftragung der relativen Speziesanteile des Komplexanions und der entstehenden neuen Speziesprodukte in Abhängigkeit der Zerfallszeit.



**Abb. 9.30:** Zerfall des  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anions bei 20 °C. Links: Beispielchromatogramm mit nummerierten Spezies. Rechts: Einzelauftragung der Speziesgehalte der Restspezies aus Abb. 9.29.

Aus dem  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Zerfall bilden sich zunächst verschiedene Intermediate, von denen einige relativ kurzlebig sind. In der Summe erreichen die Intermediate im Bereich von 50 min bis 100 min ihren maximalen Gehalt und nehmen danach im Zuge der Bildung des neuen Hauptproduktes stetig ab. In Abb. 9.30 sind die Gehaltsänderungen der verschiedenen Intermediate im zeitlichen Verlauf abgebildet. Es zeigt sich, dass die Spezies 6, 7 und 8 bereits kurz nach dem Lösen des  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Kristalls ihren maximalen Gehalt durchlaufen, danach auf einen geringen Wert absinken und nach 2 h fast konstant bleiben. Die Gehalte der Spezies 1, 2, 4 und 5 werden zwar auch sofort nach dem Lösen des Kristalls gebildet, erreichen ihren Maximalgehalt jedoch später (bei ca. 80 min). Im Anschluss daran verringert sich kontinuierlich ihr Anteil im Modellsystem, was darauf

schließen lässt, dass unter diesen Bedingungen die Komplexstabilität im Vergleich mit der neu entstehenden Hauptspezies deutlich geringer sein muss. Schließlich macht der Summen-Gehalt dieser sieben Spezies in einer Lösung, die sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, nur noch 10% aus.

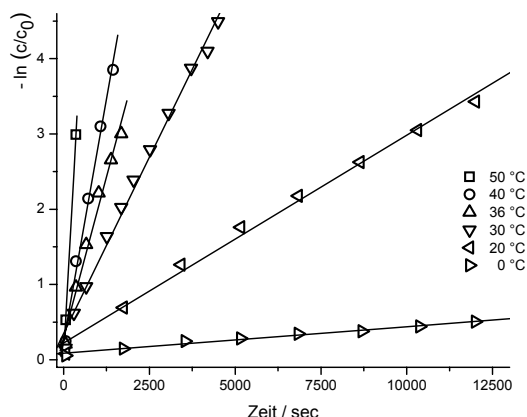
### Kinetische Betrachtung des $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Komplexzerfalls

In diesem Abschnitt soll die exponentielle Abhängigkeit des  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Zerfalls für verschiedene Temperaturen untersucht werden. Bei einer Proben temperatur von 0 °C und von 20 °C wurden die Trennungen mit der in Abb. 9.30 verwendeten Gradientenelution durchgeführt. Dadurch sind neben den  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Konzentrationen auch die Gehalte der Intermediate und des neuen Hauptproduktes zugänglich. Problematisch dabei ist jedoch, dass ein chromatographischer Lauf etwa 30 min in Anspruch nimmt und somit die chromatographische Zeitachse in Bezug auf die Zerfallsgeschwindigkeit in der Probe ungünstig ist. Aus diesem Grund sind ab Lagertemperaturen von 30 °C andere Trennbedingungen verwendet worden: Dank isokratischer Bedingungen mit erhöhter Eluentkonzentration ist ein chromatographischer Lauf nach 5 min bereits beendet. Dabei kann das hochgeladene  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anion von den anderen Verbindungen getrennt werden, die unter diesen Bedingungen jedoch koeluieren. Dieses Vorgehen erhöht die Datendichte des interessierenden Komplexzerfalls, was mit dem Informationsverlust über die Reaktionsprodukte als negative Eigenschaft verbunden ist.

Folgt der Komplexzerfall einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, sollte sich eine exponentielle Abnahme der Spezieskonzentration über die Zeit finden lassen. In Kapitel 13 wird näher auf die Ableitung des Geschwindigkeitsgesetzes im Zuge ähnlicher Zerfallsexperimente unter Zuhilfenahme der photometrischen Al-Tiron-Detektion eingegangen.

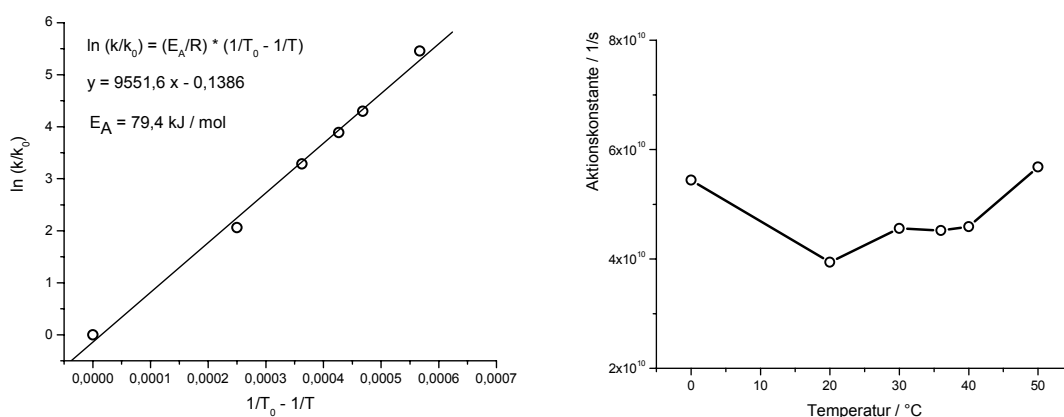
Liegt ein exponentieller Zusammenhang vor, so lässt sich leicht über Normieren und Logarithmieren der Gehaltswerte ein linearer Zusammenhang finden. Die aus den Regressionsgeraden ermittelte Steigung stellt die Geschwindigkeitskonstante  $k_T$  dar. In Abb. 9.31 sind die Ergebnisse der verschiedenen Temperaturexperimente enthalten. Die logarithmierten Werte lassen sich gut mit einer Regressionsgeraden wiedergeben, was dafür spricht, dass es sich um einen Zerfall nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung handelt. Da für alle Temperaturen lineare Abhängigkeiten gefunden werden, darf angenommen werden, dass der prinzipielle Zerfallsmechanismus in dem betrachteten

Temperaturfenster der gleiche ist. Aus den stark unterschiedlichen Steigungen der Ausgleichsgeraden lässt sich die große Temperaturabhängigkeit von  $k$  ablesen.



**Abb. 9.31:** Ermittlung der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten ( $k$ ) durch Auftragung von  $\log(c/c_0)$  gegen die Zerfallszeit.

Sind die  $k_T$ -Werte für verschiedene Temperaturen bestimmt, so lässt sich mit Hilfe der ARRHENIUSgleichung die Aktivierungsenergie des Komplexzerfalls ermitteln. Für weitergehende Informationen soll auch hier auf Kapitel 13 (Al-Tiron-Detektion) verwiesen werden. Durch geeignete Auftragung der  $k_T$ -Werte gegen die Temperatur wird für das  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anion eine Aktivierungsenergie von ca. 79 kJ/mol gefunden (Abb. 9.32, links). Sind die Aktivierungsenergie und die  $k_T$ -Werte verfügbar, so wird es möglich, die Aktionskonstante  $A$  der ARRHENIUSgleichung für die untersuchten Temperaturen zu berechnen (Abb. 9.32, rechts). In Tab. 9.7 sind wichtige kinetische Daten zum Komplexzerfall für die untersuchten Temperaturen enthalten.



**Abb. 9.32:** Links: Ermittlung der Aktivierungsenergie des  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Komplexzerfalls. Rechts: Berechnung der Aktionskonstante der ARRHENIUSgleichung für verschiedene Zerfallstemperaturen.

**Tabelle 9.7:** Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten und weitere Parameter des  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Zerfalls.

$T / ^\circ\text{C}$	$T / \text{K}$	$k / 1/\text{s}$	$t(1/2) / \text{s}$	$(1/T_\infty - 1/T)$	$-\log(k/k_0)$	Aktionskonst. $A / 1/\text{s}$
0	273	0,000035	19800	0	0	5,44E+10
20	293	0,000276	2510	0,000250	2,06292	3,94E+10
30	303	0,000936	740	0,000363	3,28309	4,56E+10
36	309	0,00171	405	0,000427	3,88605	4,52E+10
40	313	0,00258	269	0,000468	4,29734	4,59E+10
50	323	0,00821	84	0,000567	5,45491	5,68E+10

In Kapitel 13 wird der Komplexzerfall des  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anions mittels Tiron-UV-Detektion untersucht. Bemerkenswert ist, dass bei den analog durchgeführten Temperaturexperimenten praktisch die gleichen kinetischen Daten ( $k_T$ ,  $E_A$  und  $A$ ) erhalten werden, obwohl dort der Komplex in einer Matrix aus 1 mol/L Ammoniumacetat und unter der Anwesenheit des sehr guten Al-Liganden Tiron zerfällt. Die Gleichartigkeit der Ergebnisse deutet darauf hin, dass der Komplex streng nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung zerfällt und nicht durch Fremdionenzusatz beeinflusst wird (der Zerfall unter extremen pH-Bedingungen wurde nicht untersucht).

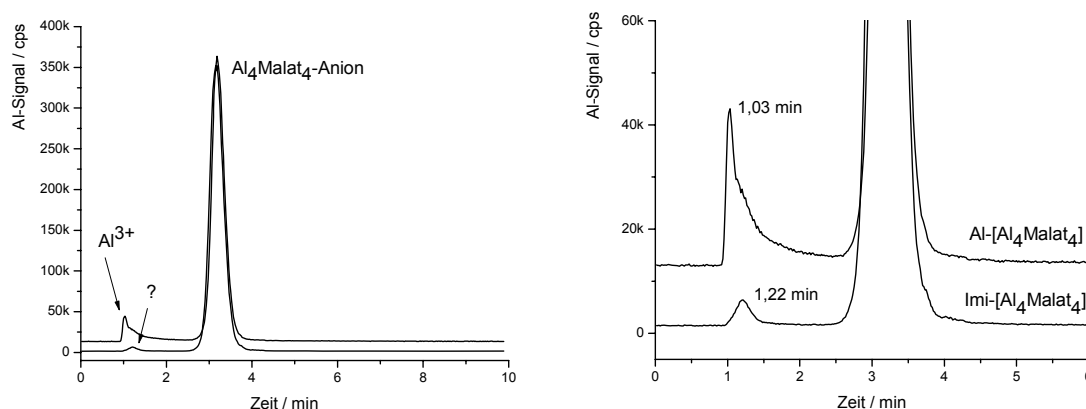
#### 9.4 Untersuchungen an dem $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Speziesanion

Das Speziesanion  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  wurde bereits im Zuge der Charakterisierung der Spezies in den Al-L-Malat-Modellen vorgestellt. Es ist von großer biologischer Relevanz, da dieses Ion die Hauptspezies in dem pH-Bereich von 4 bis 7 stellt. Im Gegensatz zum zuvor besprochenen  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anion ist dieser Komplex deutlich stabiler nach dem Auflösen, was in seiner thermodynamischen Stabilität begründet liegt (vgl. Hauptspezies in den Al-L-Malat-Modellen). Eine ausgesprochene Umbaureaktion ist somit bei diesem Komplex nicht zu erwarten. Das  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Anion lässt sich unter zwei verschiedenen Kristallisationsbedingungen mit unterschiedlichen Kationen herstellen, worauf im folgenden Abschnitt kurz eingegangen werden soll.

##### Beispielchromatogramme der beiden Kristalle Al- $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ und Imi- $\text{Al}_4\text{Malat}_4$

Werden enantiomerenreine Äpfelsäure und Aluminiumnitrat in äquimolaren Mengen nach ihrem Lösen in etwas Wasser mit konz. Ammoniak auf pH 5 gebracht, so entstehen dünne nadelförmige Kristalle. Dabei werden als Kationen zum Ladungsausgleich

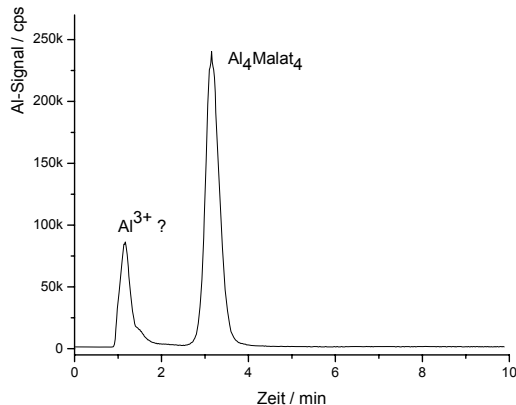
Aluminiumhexaaquoionen in das Kristallgitter eingebaut. Aufgrund von Fehlordnungen im Kristallgitter lässt sich die genaue Stöchiometrie nicht ermitteln. Neben den Aluminiumkationen sind sehr wahrscheinlich zum Ladungsausgleich auch Nitrationen im Kristall beteiligt. Durch Variation der Kristallisationsbedingungen konnte unter Verwendung von Imidazol als Base erreicht werden, dass keine Aluminiumkationen in das Kristallgitter eingelagert sind und die Ladungskompensation einzig über Imidazoliumionen erfolgt. Die Chromatogramme beider Kristallvarianten sind in Abb. 9.33 zu sehen. Im linken Teilbild ist das gesamte Chromatogramm, im rechten nur der interessierende Ausschnitt der Nebenbestandteile zu sehen. Im oberen Chromatogramm ist deutlich erkennbar freies Aluminium enthalten, das zur Totzeit bei ca. 1,03 min von der Säule eluiert. Das Chromatogramm der Imidazol-Kristallvariante enthält kein freies Aluminium. Die Retentionszeit des kleinen Signals bei 1,22 min deutet auf eine anionische Spezies hin. Ob diese Nebenspezies bereits im Kristall enthalten ist, kann nicht gesagt werden; aus den Daten der Kristallstrukturbestimmung können keine Informationen zu einem möglichen anderen Komplex entnommen werden. Untermuert wird dieses Argument durch die sehr gut verfeinerte Kristallstrukturbestimmung. Aus diesem Grund darf auch die Bildung dieser Spezies kurz nach dem Lösen des Kristalls angenommen werden.



**Abb. 9.33:** Links: Beide Varianten des  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Kristalls mit gleichem Speziesgehalt. Rechts: Ausschnitt zur besseren Darstellung der Nebenbestandteile. Eluent: 20 mmol/L.

Nach dem Lösen der  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Spezieskristalle findet in beiden Fällen ein gewisser Speziesabbau statt. Allerdings bleibt am Ende, wenn die Lösung in den Gleichgewichtszustand gekommen ist, immer noch das  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Anion die Hauptspezies. In Abb. 9.34 ist eine gealterte Spezieslösung dieses Anions zu sehen. Die Retentionszeit der neuen Spezies von 1,17 min liegt nahe an der Totzeit, weswegen es sich um freies, kationisches oder locker gebundenes Aluminium mit Äpfelsäure handeln könnte.

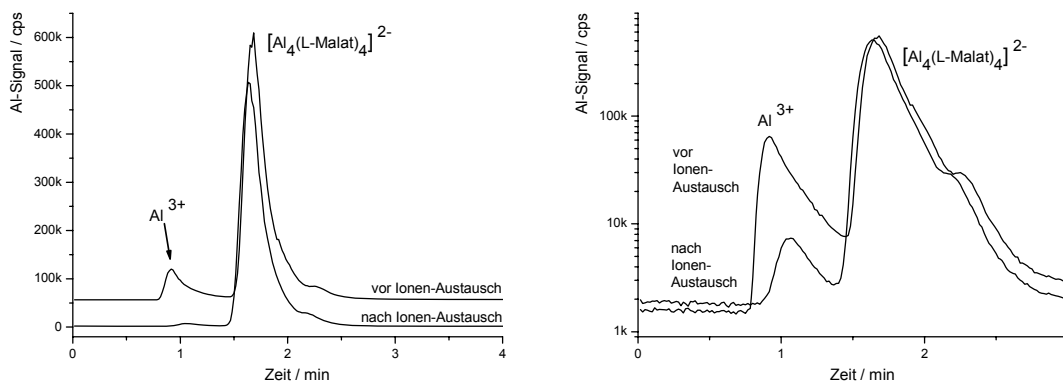
Weiterhin ist bei ca. 1,5 Min eine kleine Schulter zu sehen, die auf eine zweite Spezies hindeutet.



**Abb. 9.34:** Gealterte Imi- $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Spezieslösung nach 1 Tag Lagerung bei RT: Neben der Hauptspezies ist zusätzlich nahe der Totzeit Aluminium zu detektieren. Eluent: 20 mmol/L.

### Ionenaustausch von $\text{Al-Al}_4\text{Malat}_4$ mit Kationenaustauscherharz

Nach einem Verfahren, das bereits bei dem  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Anion in Kapitel 7 beschrieben wurde, kann auch bei dem  $\text{Al-Al}_4\text{Malat}_4$ -Kristall nach dem Lösen das freie Aluminiumkation entfernt werden. Dazu wird die Spezieslösung mit einem mit Natriumionen beladenen Kationenaustauscher in Kontakt gebracht. Auf diese Weise kann über die höhere Affinität der  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen gegenüber den  $\text{Na}^+$ -Ionen die Lösung von freien Al-Kationen befreit werden. In Abb. 9.35 ist das Ergebnis eines solchen Experimentes zu sehen. Deutlich nimmt nach dem Behandeln der Spezieslösung mit natriumbeladenem Ionenaustauscherharz (*Dowex*, Typ 50 WX 8, 50-100 mesh) das Signal für freies Aluminium ( $t_0 = 0,93$  Min) ab. Nach dem Austausch wird ein kleines Signal ( $t_R = 1,05$  Min) sichtbar, das offensichtlich zuvor vom Tailing des  $\text{Al}^{3+}$ -Ions überlagert wurde.



**Abb. 9.35:** Chromatogramm einer Lösung des  $\text{Al-Al}_4\text{Malat}_4$ -Kristalls vor und nach Ionenaustausch mit dem Ionenaustauscherharz (*Dowex*, Typ 50 WX 8, 50-100 mesh), das mit Na-Ionen beladen ist.

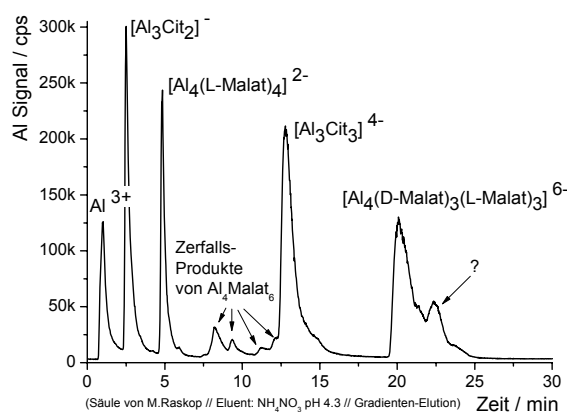


## 9.5 Stöchiometriemessungen mittels IC-ICP-AES und IC-ICP-MS-Kopplung

Die ICP-AES-Detektion zur Elementspeziesanalyse des Aluminiums bietet neben der guten Empfindlichkeit auch den großen Vorteil der Element-Selektivität. Aus diesem Grund ist mit deutlich weniger Interferenzen im Vergleich zu einer photometrischen Methode (z.B. Nachsäulenderivatisierung) zu rechnen. Neben der elementspezifischen Aluminiumdetektion bietet es sich zusätzlich an, den Kohlenstoffgehalt in gleicher Weise *online* zu verfolgen. Diese zusätzliche Information kann dazu beitragen, Aussagen zur Komplexstöchiometrie des detektierten Ions zu machen. Prinzipiell kann über zwei Kalibrationsmethoden das Metall-zu-Ligand-Verhältnis bestimmt werden: Über zwei externe Kalibrationen von Al und C ist es möglich, die Empfindlichkeit des Systems für das entsprechende Element zu bestimmen. Aus den erhaltenen Signalflächen können dann die Absolutgehalte ermittelt und daraus über das molare Gewicht die Stöchiometrie ermittelt werden. Ein anderer Weg ist die Kalibrierung mittels definierter Spezieskomplexe. Hier werden die Al/C-Verhältnisse aus den Integralen der Signale beider aufgenommenen Elementspuren bestimmt. Aufgrund der Einfachheit und dem Vorhandensein verschiedener kristalliner Al-Spezies, die als Stöchiometrie-Standards dienen können, bietet sich das zweite Verfahren an.

### Multi-Spezies-Standard zum Kalibrieren einer Al/C-Verhältnismessung

In einem ersten Schritt wurden dazu die vier relativ stabilen Komplexanionen  $\text{Al}_3\text{Cit}_2^-$ ,  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ ,  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  und  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$  als Feststoffe miteinander gemischt und somit ein Multi-Spezies-Standard hergestellt. Über eine angepasste Gradientenelution ist es möglich, die vier Spezies in ausreichender Auflösung innerhalb von 25 min zu trennen (siehe Abb. 9.36). Neben den vier erwähnten Anionen sind noch freies Aluminium und teilweise Zerfallsprodukte aus dem  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Zerfall in der Lösung enthalten.



**Abb. 9.36** Chromatogramm einer Multispezies-Mischung aus definierten Citrat- und Malat-Komplexen mittels Gradientenelution und ICP-AES-Detektion.

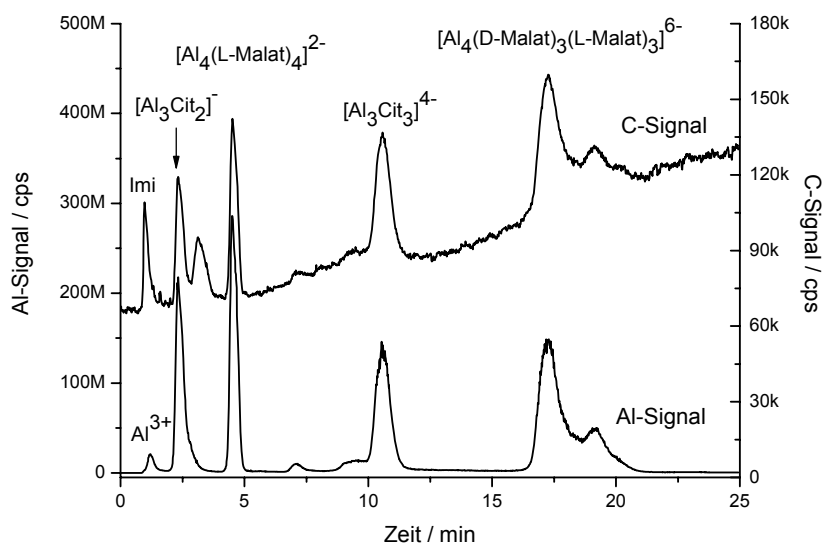
### **Beschreiben der Experimente mit dem ICP-AES**

In ersten Experimenten wurde versucht, mittels des ICP-AES-Detektors eine Methode zur Stöchiometriebestimmung zu entwickeln. Da es sich bei dem verwendeten ICP-AES um ein sequentielles Spektrometer handelt, ist es nicht möglich gewesen, beide Elementlinien simultan in einem chromatographischen Lauf aufzunehmen. Dies hat die Aufnahme von zwei Chromatogrammen erforderlich gemacht, was jedoch bei instabilen Komplexlösungen zu Fehlern führt. Neben diesem Problem hat sich zusätzlich gezeigt, dass die Emissionslinie des Kohlenstoffs keine genügende Stabilität in ihrer Empfindlichkeit aufweist und durch Variation der Eluentkonzentration bereits stark verändert wird. Durch das im Argon vorhandene CO<sub>2</sub> kommt es ferner zu einer stark erhöhten Basislinie (ca. 60 kcps), auf der die kleinen C-Signale aufgrund des hohen Rauschanteils an Qualität einbüßen. Damit das Signal/Rausch-Verhältnis nicht zu stark ins Gewicht fällt, muss die Konzentration der Lösungen verzehnfacht werden. Durch die hohe Empfindlichkeit der Emissionslinie bei 167,08 nm wird jedoch bei  $\beta(\text{Al}) = 100 \text{ mg/L}$  bereits die Sättigung des Photomultipliers erreicht, weshalb für diese Verhältnismessungen die etwas weniger empfindliche Al-Linie bei 176,64 nm Verwendung findet. Unter den eben beschriebenen Messparametern ist es möglich, die Al- und C-Linien zur Aufnahme von Chromatogrammen zu nutzen. Es hat sich gezeigt, dass die Abhängigkeit der C-Emissionslinie von diversen Parametern so stark ist, dass konsistente Ergebnisse nicht erhalten werden können. Da der Grund für das Empfindlichkeitsproblem nicht geklärt werden konnte, kann das ICP-AES zu einer richtigen Kohlenstoffdetektion nicht verwendet werden.

### **Beschreibung der Experimente mit dem ICP-MS**

Als Alternative zur ICP-AES-Detektion steht das Massenspektrometer zur Verfügung. Über die quasisimultane Datenaufnahme, die über ein schnelles Umschalten des Quadrupols möglich ist, können mit dem ICP-MS beide Elemente in einer chromatographischen Trennung bestimmt werden. Dies hat nicht nur eine Zeitersparnis zur Folge, sondern ermöglicht darüber hinaus auch die Messung von Spezies, die sich während der Trennung auf der Säule verändern. Leider wird auch bei der ICP-MS ein sehr hoher Kohlenstoffuntergrund detektiert, was Proben mit hohen C-Konzentrationen erfordert. Damit eine Überlastung des Detektors vermieden wird, besteht in Massenspektroskopie jedoch die Möglichkeit, auf dem  $m/z$  13 zu detektieren, was zwar das relative Verhältnis nicht verändert, jedoch zu detektorfreundlicheren Countraten führt. Die Empfindlichkeit

zur Detektion von Aluminium ist mit dem ICP-MS sehr hoch, was ebenfalls zu sehr hohen Zählraten führt. Da Aluminium nur monoisotopisch vorkommt, kann auf kein alternatives Isotop ausgewichen werden. Zur Verringerung der Detektorbelastung wird daher die Zeit des Quadrupols auf  $m/z$  27 auf 10 ms begrenzt und die Zeit auf  $m/z$  13 auf 990 ms ausgedehnt. In Abb. 9.37 ist die Trennung des Multi-Speziesgemisches mittels IC-ICP-MS zu sehen. Trotz einer 100fach längeren Integrationszeit für Kohlenstoff ist das höhere Rauschen zu erkennen.

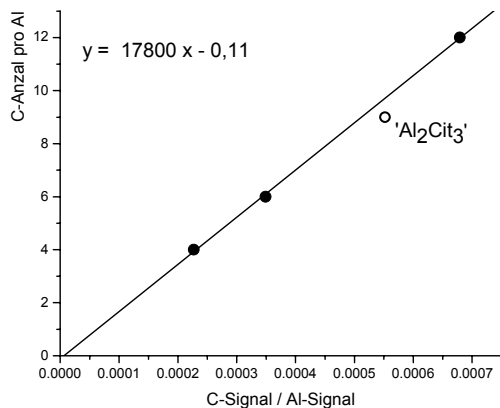


**Abb. 9.37:** Chromatogramm einer Multispezies-Mischung von Citrat- und Malat-Komplexen mittels Gradientenelution. Detektor: ICP-MS mit  $m/z = 27$  (Al) und  $m/z = 13$  (C).

Neben der in Abb. 9.37 gezeigten chromatographischen Trennung des Multi-Spezies-Standards werden weitere Chromatogramme von  $\text{AlCit}_2$ , einem Al-Oxalat-Modell ( $= \text{AlOx}_3$ ) und einer Al-Citrat-Mutterlauge aufgenommen, in der sich eventuell das  $\text{Al}_2\text{Cit}_3$ -Komplexion befindet, bei dem es bislang noch nicht gelungen ist, es als kristallines Material herzustellen. Für jede bekannte Spezies ist das Al/C-Verhältnis aus der Stöchiometrie bekannt und kann mit den erhaltenen Verhältnissen aus der Al- und C-Bestimmung in Beziehung gesetzt werden.

Die erhaltenen Mittelwerte aus den Messungen sind in Abb. 9.38 aufgetragen. Zu beachten ist, dass die Komplexionen  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ ,  $\text{AlOx}_3$  und  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  ein gemeinsames Al-zu-C-Verhältnis von 1:6, die Ionen  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  und  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  eines von 1:4 besitzen. Das Verhältnis 1:12 wird nur durch das Anion  $\text{AlCit}_2$  repräsentiert. Über lineare Regressionsrechnung wird eine Gleichung erhalten, die praktisch durch den Achsenursprung verläuft, was die

Richtigkeit der Auftragung bestätigt. In einer Mutterlauge zur Kristallisation des  $\text{Al}_2\text{Cit}_3$ -Anions wird im Chromatogramm eine Spezies gefunden, die eventuell zu dem gewünschten Komplex gehört. Über die Stöchiometrie ergibt sich bei diesem Anion ein Al-zu-C-Verhältnis von 1:9. Der entsprechende Messpunkt (Einzelmessung) ist in Abb. 9.38 eingezeichnet und liegt nahe an der Regressionsgeraden. Dies untermauert die Vermutung, dass es sich um das gesuchte Anion handelt.

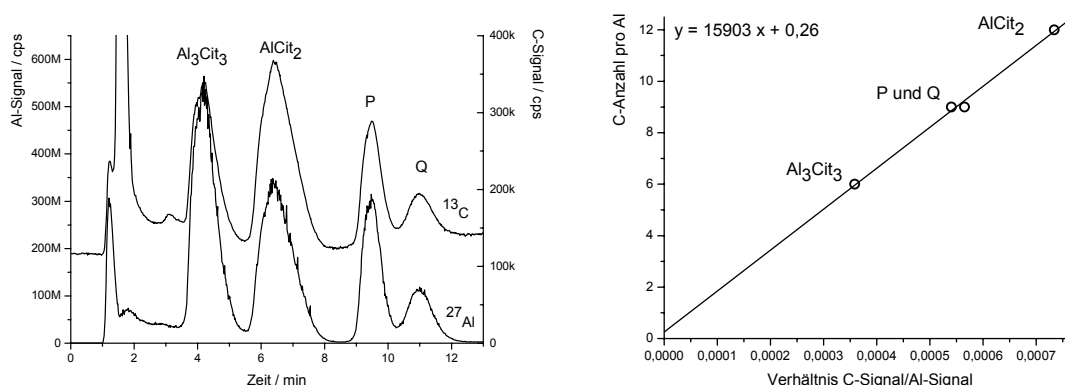


**Abb. 9.38:** Mittelwerte der erhaltenen Al-C-Verhältnisse verschiedener Anionen mit einem zusätzlichen Messpunkt bei 1:9 (=  $\text{Al}_2\text{Cit}_3$ ).

### C/Al-Verhältnis-Bestimmungen an einer Al-Citrat-Mutterlauge mit $\text{pH} \approx 3,5$

Die in Abb. 9.38 aufgetragenen drei Punkte stellen Mittelwerte aus mehreren Chromatogrammen an verschiedenen Tagen dar. Die ermittelte Geradengleichung liefert daher nur eine grobe Orientierung, was durch den eingezeichneten Datenpunkt der  $\text{Al}_2\text{Cit}_3$ -Bestimmung deutlich wird. Als Gründe für die Abweichung in der Al-C-Verhältnissbildung an verschiedenen Tagen können kleine Variationen in den Messbedingungen des ICP-MS angenommen werden. Zur Erhöhung der Richtigkeit ist es vorteilhaft, die Bestimmung in einem Chromatogrammlauf durchzuführen. In Abb. 9.39 ist links das Chromatogramm einer Al-Citrat-Mutterlauge ( $\text{pH} \approx 3,5$ ) zu sehen, die zwei zusätzliche Spezies P und Q enthält. Rechts zeigt es sich, dass für die Spezies P und Q das gleiche C/Al-Verhältnis gefunden wird, und es somit nicht eindeutig ist, zu welchem Signal das Komplexanion  $\text{Al}_2\text{Cit}_3$  gehört. Interessant an diesem Ergebnis ist, dass ein Signal sicherlich der gesuchte anionische Komplex ist und das zweite Anion ein bislang noch nicht kristallographisch beschriebener Komplex ist.

Im Vergleich mit Abb. 9.38 wird deutlich, dass beide Spezies mit 1:9-Verhältnis nun auf der Ausgleichsgeraden liegen. Anhand der deutlich unterschiedlichen Steigung der Regressionsgeraden wird aber auch verständlich, dass das C/Al-Verhältnis täglich neu bestimmt werden muss.



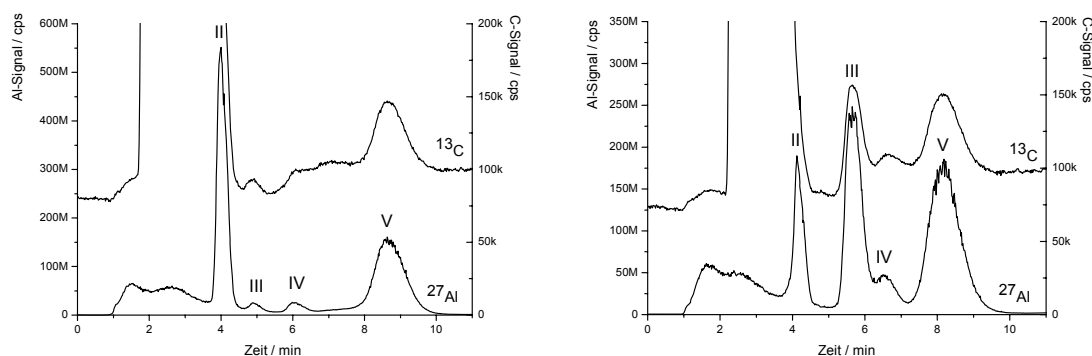
**Abb. 9.39:** Links: Chromatogramm einer Al-Citrat-Mutterlauge mit  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ ,  $\text{AlCit}_2$  und zwei weiteren unbekannten Spezies P und Q. Gradientenelution: 60 mmol/L Nitrat bis 3 min, dann auf 100 mmol/L in 4 min. Rechts: Auftragung der C-zu-Al-Verhältnisse, wobei für P und Q das Verhältnis 1:9 postuliert ist.

### C/Al-Verhältnisse für Al-Malat-Modell-Lösungen

Auch für Al-Malat-Modelle soll die C/Al-Verhältnismessung verwendet werden. Da die Spezies III bis V in den L- und DL-Malat-Modellen noch nicht kristallin verfügbar sind, soll auf diese Weise näheres zur Stöchiometrie ermittelt werden. Besonders die Frage, ob es sich in beiden Modellen bei Signal V um einen  $\text{AlMalat}_2$ -Komplex handelt, der analog zum  $\text{AlCit}_2$  wäre, müsste mit der verwendeten Methode geklärt werden können. In Abb. 9.40 sind die Ergebnisse entsprechender Experimente zu sehen. Damit die Signalintensität zur Quantifizierung ausreicht, enthalten die Modelle hier 50 mg/L Aluminium. Aufgrund des 10fach höheren Ligandgehaltes ist freie Äpfelsäure in hohem Überschuss im Modell enthalten und stört die Quantifizierung der Spezies II, da es zu einer Koelution kommt. Dies ist bedauerlich, da es sich bei Spezies II um den bekannten  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Komplex handelt.

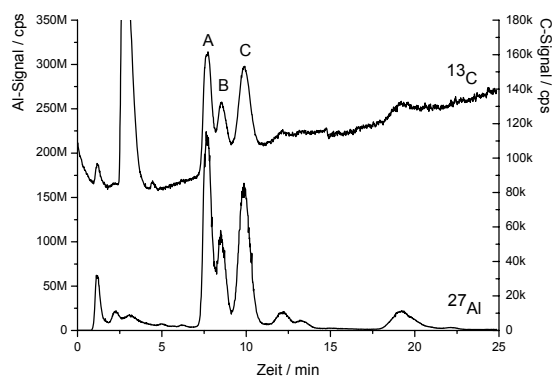
Die Ergebnisse zu den integrierbaren Spezies der beiden chromatographischen Läufe sind in Tabelle 9.8 enthalten. Es zeigt sich, dass Spezies V in beiden Modellen das gleiche C/Al-Verhältnis von 5:1 aufweist, was ein weiterer Beweis für analog aufgebaute Komplexe ist. Jedoch liegt das Verhältnis weit entfernt von dem erwarteten Verhältnis 8:1 für einen  $\text{AlMalat}_2$ -Komplex. Zur Klärung der Stöchiometrie von Spezies V müssen zwei Punkte beachtet werden: Es könnte aufgrund einer fehlenden bekannten Spezies im Chromatogramm eine Unsicherheit in der C/Al-Verhältnisbildung bestehen, was eine Stöchiometrie von 4:1 möglich macht ( $\text{AlMalat}$ ,  $\text{Al}_2\text{Malat}_2$ , ...). Wird angenommen, dass das gefundene Verhältnis C/Al von 5:1 richtig ist, so ergibt sich als wahrscheinlichste Stöchiometrie ein  $\text{Al}_4\text{Malat}_5$ -Komplexanion. Diese postulierte Zusammensetzung ist durchaus denkbar, da es sich wahrscheinlich auch bei diesem Ion um den stabilen  $\text{Al}_4\text{O}_6$ -

Käfig handeln wird, der bei den Anionen  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  und  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$  bereits gefunden wurde. Weiterhin spricht nichts dagegen, dass die sechs unbesetzten Stellen am  $\text{Al}_4\text{O}_6$ -Käfig schrittweise belegt werden können. Somit könnte es sich bei Spezies V (im L- und DL-Malat-Modell) um eine Zwischenspezies der bereits beschriebenen Komplexanionen handeln. Zur zweifelsfreien Klärung der Stöchiometrie und vor allem der Konstitution bleibt jedoch eine Kristallisation der Spezies V unerlässlich.



**Abb. 9.40:** Links: Chromatogramm des Al-L-Malat-Modells (Al:Malat = 1:10 mit  $\beta(\text{Al}) = 50 \text{ mg/L}$ ) Rechts: Chromatogramm des Al-DL-Malat-Modells (Al:Malat = 1:10 mit  $\beta(\text{Al}) = 50 \text{ mg/L}$ ). Gradientenelution: 10 mmol/L Nitrat bis 1 min, dann auf 40 mmol/L in 1 min. ICP-MS-Detektion von Al- und C-Gehalt.

Neben den oben beschriebenen Komplexen in den Modellen ist die Zusammensetzung der  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Mutterlauge von Interesse, in der drei Spezies vorliegen, aus denen wahrscheinlich das  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anion im Moment des Kristallisierens entsteht. In Abb. 9.41 ist das Ergebnis der chromatographischen Trennung zu sehen. Leider ist es trotz des Einsatzes einer Gradientenelution nicht möglich, die interessierenden Spezies A und B mit ausreichender Auflösung zu trennen. In Tabelle 9.8 sind die ermittelten Verhältnisse wiedergegeben. Für die am besten integrierbare Spezies C wird ein C/Al-Verhältnis von  $\approx 6:1$  gefunden. Ein solches Verhältnis lässt sich über eine Stöchiometrie von  $\text{Al}_2\text{Malat}_3$  oder  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$  erreichen. Da das letztgenannte Ion bereits beschrieben ist und von seiner Ionenladung ( $6^-$ ) und Struktur kaum eine Alternative bietet, könnte ein  $\text{Al}_2\text{Malat}_3$ -Komplexanion vorliegen. Eine solche Spezies passt auch gut zur Annahme, dass in der Mutterlauge ‚Teilspezies‘ enthalten sind, die sich beim Kristallisieren zum  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Komplex zusammenlagern. Für Spezies A und B werden die Verhältnisse 5,5:1 und 7,2:1 erhalten, wobei hier beachtet werden muss, dass aufgrund der schlechten Trennung und dem damit verbundenen erhöhten Fehler Aussagen zur Stöchiometrie sehr unsicher sind.



**Abb. 9.41:** Chromatogramm der  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Mutterlauge mit dem ICP-MS (Al- und C-Detektion). Gradient 5.

**Tabelle 9.8:** C/Al-Verhältnisse von Al-Malat-Modelllösungen und Verhältnisse der Hauptsignale aus der  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Mutterlauge.

	Al-L-Malat	Al-DL-Malat		$\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Mutterlauge
Signal III	11,5	4,2	Spezies A	5,5
Signal IV	-	2,8	Spezies B	7,2
Signal V	5,0	4,9	Spezies C	6,2

## 9.6 Kalibrieren des Retentionsmodells mit Hilfe definiert geladener Speziesanionen

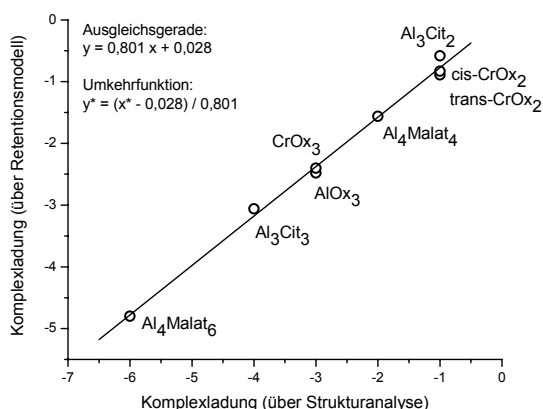
Im vorangegangenen Abschnitt wurden für Aluminiumkomplexe mit unterschiedlichen Liganden mittels einer Simultanbestimmung des Al- und C-Gehaltes Komplexstöchiometrien untersucht. Dabei wurden zur Ermittlung des Al-zu-C-Verhältnisses unterschiedliche Komplexe (Citrat, Malat, Oxalat) verwendet. In ähnlicher Weise soll nun auch für das in dieser Arbeit in vielen Kapiteln verwendete Retentionsmodell zur Ermittlung der Ionenladung eine vergleichende Betrachtung durchgeführt werden. Zur Kalibrierung des Modells sollen Spezies mit sicher bestimmten Komplexladungen Verwendung finden. Trotz einer Kristallstrukturanalyse treten im gelösten Zustand leider bei einigen Ionen pH-abhängige Protonierungsreaktionen auf, durch deren Folge sich die Ladung einer Spezies verändern kann. Als besonders kritisch muss an dieser Stelle der Ladungszustand des  $\text{AlCit}_2$ -Ions gesehen werden, der von (3–) bis (5–) reichen kann. Als Grund hierfür sind die beiden ungebundenen Carbonsäuregruppen zu nennen, deren Protonierungsgrad sich den jeweiligen Modell-pH-Bedingungen anpasst. Daher wurde zur Kalibrierung des Retentionsmodells dieses Speziesion nicht benutzt. Andere Spezies ( $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  oder  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ ) besitzen am Aluminium koordinierte  $\text{H}_2\text{O}$ - oder  $\text{OH}$ -Liganden, die prinzipiell auch pH-abhängige Ladungsverschiebungen haben können, wobei diese jedoch weniger ins Gewicht fallen (vgl. Ladungsverschiebungen bei

verschiedenen Eluent-pH-Werten in Tab. 7.2). Besonders vorteilhaft sind Komplexspezies, die keine solchen Gruppen aufweisen. Unter den verfügbaren Spezies sind dies jedoch nur die drei Anionen  $\text{AlOx}_3$ ,  $\text{CrOx}_3$  und  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ . In Tabelle 9.9 sind zu den ausgewählten Spezies die Ladungen, die sich über ihre Struktur ergeben, und die Komplexladungen der Ionen in Lösung, bestimmt über das Retentionsmodell, enthalten.

**Tabelle 9.9:** Ausgewählte Komplexspezies zur Normierung des Retentionsmodells zur Ladungsbestimmung. Die Ladungen der gewählten Spezies sind bekannt, wobei kaum Protonierungsreaktionen in Lösung auftreten. Die mit (\*) gekennzeichneten Spezies tragen eine pH-Wert unabhängige Ladung, weswegen bei ihnen die Ladung der Strukturanalyse auch in Lösung existent sein muss. Der Ladungswert (a) ist [8] entnommen.

Spezies	Komplexladung (Strukturanalyse)	Komplexladung (Retentionsmodell)
$\text{Al}_3\text{Cit}_2$	1–	0,58–
<i>trans/cis</i> - $\text{CrOx}_2$	1–	0,89– / 0,83–
$\text{Al}_4\text{Malat}_4$	2–	1,56–
$\text{AlOx}_3^*$	3–	2,4– <sup>(a)</sup>
$\text{CrOx}_3^*$	3–	2,48–
$\text{Al}_3\text{Cit}_3$	4–	3,06–
$\text{Al}_4\text{Malat}_6^*$	6–	4,80–

Werden die Ladungen des Retentionsmodells gegen die Ladungen der Strukturanalyse aufgetragen, so ergibt sich die in Abb. 9.42 enthaltene Abhängigkeit. Mit Hilfe der Regressionsgeraden wird es möglich, über das Retentionsmodell gefundene Speziesladungen anzupassen bzw. Aussagen über den Protonierungsgrad des Ions zu treffen. So ergibt sich für das  $\text{AlCit}_2$ -Ion bei einem Eluent pH 4 bei einer Retentionsmodell-Ladung von (2,7–) die korrigierte Ladung von (3,4–). Bei strukturbekannten Spezies ist es auf diese Weise möglich, Aussagen zum Protonierungszustand in Lösung zu treffen.



**Abb. 9.42:** Auftragungen ausgewählter Speziesladungen zur Normierung des in dieser Arbeit genutzten Retentionsmodells. Die festgesetzten Komplexladungen der x-Achse sind aus der Strukturanalyse entnommen und gelten nur, solange keine Protonierungsreaktionen stattfinden.

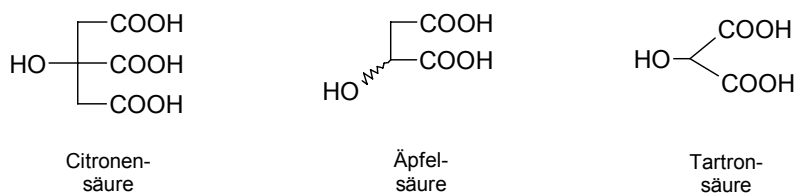


## 10 Aluminium-Tartronsäure-Spezies

In den vorangegangenen drei Kapiteln wurden die Komplexierungseigenschaften von Citronensäure und Äpfelsäure mit Aluminium untersucht. Diverse Experimente haben gezeigt, dass die anfangs angenommene Vermutung einer Vereinfachung des Speziessystems bei Al-Malat-Komplexen nicht zutrifft. Die Komplexbildungsmöglichkeiten mit Äpfelsäure als Ligand scheinen etwas höher zu liegen, wobei beachtet werden muss, dass die Eigenschaft der Chiralität einen bedeutenden Anteil an der Kompliziertheit des Systems hat.

Von der Äpfelsäure als Ligand ausgehend verspricht die strukturell ähnliche Tartronsäure eine interessante Komplexchemie mit Aluminium (Abb. 10.1). Diese Hydroxycarbonsäure ist in biologischen Systemen selten vertreten und besitzt daher nicht die Relevanz wie Citronensäure, Oxalsäure und Äpfelsäure. Aus komplexchemischer Sicht handelt es sich jedoch um einen äußerst interessanten Liganden, da er die gleichen funktionellen Gruppen wie Äpfelsäure aufweist. Einziger Unterschied ist eine fehlende  $\text{CH}_2$ -Gruppe, was dazu führt, dass es sich um einen achiralen Liganden handelt und dass sich die Komplexbildungsmöglichkeit an ein Metallkation grundlegend unterscheidet, worauf zu einem späteren Zeitpunkt genauer eingegangen wird.

Da Tartronsäure nur von wenigen Firmen und zu einem hohen Preis vertrieben wird, soll zunächst ein einfacher Zugangsweg zu diesem Liganden beschrieben werden. Im Anschluss daran soll genauer auf die Komplexbildung mit einem Metallkation eingegangen werden, wobei auch auf die momentan einzige Kristallstruktur einer Al-Tartronat-Spezies eingegangen wird, welche den derzeitigen Kenntnisstand repräsentiert. Daraufhin wird das Al-Tartronat-Modellsystem mittels Ionenchromatographie untersucht, wobei die bereits in den vorangegangenen Kapiteln durchgeführten Methoden zum Einsatz kommen. Abschließend wird auf den Versuch zur Herstellung kristalliner Al-Tartronat-Spezies als Standardsubstanzen eingegangen.



**Abb. 10.1:** Struktureller Zusammenhang zwischen den drei Hydroxycarbonsäuren: Wird bei Citronensäure eine Ethylsäuregruppe durch ein Proton ersetzt, entsteht das chirale Äpfelsäure-Molekül. Wird in einem weiteren Schritt die  $-\text{CH}_2$ -Gruppe eliminiert, entsteht die Tartronsäure (Hydroxymalonsäure).

## 10.1 Herstellung und Komplexierungsverhalten der Tartronsäure

### Herstellungsverfahren der Tartronsäure

Die erste Herstellung der Tartronsäure gelang 1852 *Dessaigues* durch thermische Zersetzung von Weinsäuredinitrat (Dinitroweinsäure) in wässrigem Medium. [109] Aus dieser Darstellungsart ergibt sich auch die Namensgebung dieser Säure (aus Tartrat wird Tartronat). Eine von *Démoles* [110] 1877 ausgearbeitete Vorschrift auf Basis der Zersetzung von Dinitroweinsäure wurde von *B. Bak* [111] im Jahre 1939 als sinnvollste Syntheseroute vorgeschlagen.

Neben dieser Herstellungsmöglichkeit, die weiter unten beschrieben werden wird, existieren noch Alternativverfahren, die kurz erwähnt werden sollen. Tartronsäure ist ebenfalls durch Oxidation von Glycerin zugänglich. Erstmals wurde diese Möglichkeit 1875 von *Oppenheim* [112] mittels rauchender Salpetersäure als Oxidationsmittel beschrieben. Die mögliche Bildung von Mesoxalsäure (Ketomalonsäure) bei solchen Oxidationsreaktionen muss kritisch betrachtet werden, da der sekundäre Alkohol der Tartronsäure zum Keton oxidiert werden kann. Eine aktuelle Publikation [113] beschreibt die Oxidation des Glycerins zur Mesoxalsäure unter Nutzung des TEMPO-Reagenzes. Die Autoren finden in der Reaktionsmischung letztlich < 1% an Tartronsäure. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass *Deichsel* 1865 die Möglichkeit der Herstellung von Tartronsäure durch Reduktion der Mesoxalsäure (Ketomalonsäure) mit Natriumamalgam beschreibt. [114]

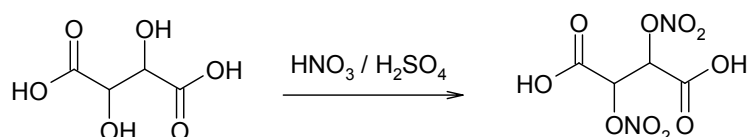
Als echte Alternative zu Glycerin als Edukt spielen die Malonsäure und deren Ester eine große Rolle. Bereits 1881 beschreiben *Conrad* und *Bischoff* [115] eine Syntheseroute, bei der Malonsäureester mit Hilfe von Chlorgas zum Monochlormalonsäureester umgesetzt wird. Die Chlorverbindung wird mittels einer Verseifungsreaktion zur Tartronsäure umgesetzt, wobei zunächst das Kaliumsalz der Säure anfällt, das noch aufwendig aufgearbeitet werden muss. Ausgehend von Malonsäuredimethylester gelang als Alternative *Oswal* 1986 die Oxidation mittels Chromsäure zum Tartronsäuredimethylester. [116] Über die Möglichkeiten und kinetischen Parameter der Oxidation von Malonsäure mittels Cr(VI) als Oxidationsmittel berichten 1984 *M. Senapati et al.* [117] und kommen zu dem Schluss, dass Tartronsäure ca. 200fach schneller mit Cr(VI) reagiert als Malonsäure und somit Mesoxalsäure das Hauptprodukt in der Reaktionsmischung sein wird.

Die gegebene Literaturübersicht ist zwar bei weitem nicht vollständig, stellt jedoch einige grundlegende Herangehensweisen zur Herstellung der Tartronsäure vor. Im Folgenden soll

begründet werden, in welcher Weise die Reaktion abläuft und weshalb die gewählte Route über das Weinsäuredinitrat zur Synthese verwendet wird. Die bereits durch *B. Bak* modernisierte Vorschrift von 1939 wurde nochmals dem heutigen Stand der Technik angepasst. Die genaue Vorschrift zur Herstellung der Tartronsäure ist im Anhang zu finden.

### Darstellen von Weinsäuredinitrat (Dinitroweinsäure)

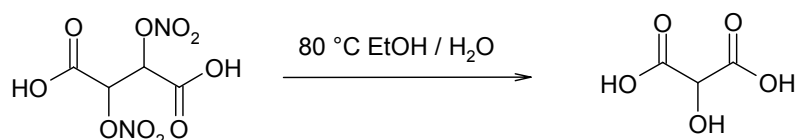
In einem ersten Schritt wird mittels Nitriersäure (2 eq konz. Schwefelsäure und 1 eq konz. Salpetersäure) aus Weinsäure das Weinsäuredinitrat (Dinitroweinsäure) hergestellt (Abb. 10.2). Es fällt als feinkristalliner Niederschlag aus. Dieser wird von der Säure getrennt und mit Ether ausgeschüttelt. Die produktthaltige Etherphase wird mit Natriumsulfat getrocknet und anschließend in offener Schale abgedampft. Das Produkt bleibt als weißer Feststoff zurück.



**Abb. 10.2:** Reaktionsschema zur Darstellung des Weinsäuredinitrats (Dinitroweinsäure) durch Veresterung

### Überführen des Weinsäuredinitrats zur Tartronsäure

Im folgenden Schritt wird das aus der Nitrierung gewonnene Zwischenprodukt thermisch zersetzt. Dazu werden kleine Portionen des Feststoffes in eine auf 80 °C erwärmte Ethanol-Wasser-Mischung gegeben, wobei eine heftige Gasentwicklung eintritt (Abb. 10.3). Nach erfolgter Reaktion wird das gesamte Wasser im Vakuum abgezogen, wobei die Tartronsäure als Feststoff zurückbleibt. Durch Auskochen mit trockenem Ether kann noch vorhandenes Edukt entfernt werden.



**Abb. 10.3:** Reaktionsschema zur Darstellung der Tartronsäure (Hydroxymalonsäure) durch thermische Zersetzung des Weinsäuredinitrats.

### Die Vorzüge dieser Syntheseroute

Bereits 1939 schrieb *B. Bak*: „Dass Demoles Methode, die schon im Jahre 1877 ausgearbeitet wurde, anderen bekannten Vorschriften bedeutend überlegen ist, wenn nur die Methode moderner Laboratoriumstechnik angepasst wird“.

Ein Vorteil stellen die leicht verfügbaren Ausgangskemikalien da, wobei *Baks* Methode dahingehend geändert wurde, dass anstatt der rauchenden nur die übliche konzentrierte Salpetersäure zum Einsatz kommt. Aufgrund der damit erhöhten eingebrachten Wassermenge ist es zum Ausgleich notwendig, den Anteil der konz. Schwefelsäure zu verdoppeln. Trotz dieses erhöhten Chemikalienverbrauchs und einer etwas geringeren Ausbeute (ca. 60% statt 78% bei *Bak*) nützt diese Änderung der Sicherheit und Wirtschaftlichkeit, da auf die sehr stark ätzende rauchende Salpetersäure verzichtet werden kann, die im preislichen Vergleich zur konz. Säure 10fach teurer ist.

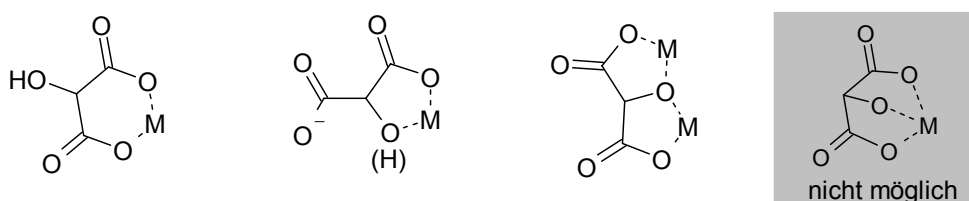
Als genereller Nachteil der Methode muss die Gefahr einer ungewollten thermischen Zersetzung des Weinsäuredinitrats genannt werden. Durch eine zu rasche Zugabe der Schwefelsäure zum Weinsäure-Salpetersäure-Gemisch könnte so viel Wärme frei werden, dass eine Zersetzung eventuell explosionsartig geschieht. Um dies zu verhindern, ist es notwendig, die Nitrierungsreaktion unter kontrollierten Temperaturbedingungen durchzuführen (Eisbad). Zur Einordnung dieses Gefährdungspotentials muss beachtet werden, dass Alternativmethoden ebenfalls mit ätzenden oder giftigen Reagenzien durchgeführt werden (z.B. Chlorierung bzw. Bromierung des Malonsäuredimethylesters oder Oxidationsreaktionen mit Chromaten).

Trotz des vorhandenen Gefahrenmoments spricht vor allem für die Methode, dass sie unter vollkommen metallfreien Bedingungen durchgeführt werden kann. Aus einer Verseifungsreaktion eines Esters mit Kalilauge würde zunächst das Kaliumsalz erhalten werden, aus dem die freie Säure nur unter zusätzlichem Aufwand gewonnen werden kann. Bedeutsamer sind jedoch Reaktionen, bei denen hochgeladene Metallkationen (z.B.  $\text{Cr}^{3+}$  aus Oxidationsreaktionen) in der Reaktionslösung enthalten sind. Wie im folgenden Chromatographieteil dieses Kapitels deutlich werden wird, handelt es sich bei der Tartronsäure um einen sehr guten Chelatliganden, dessen Komplexe eine hohe thermodynamische Stabilität aufweisen. Vorhandene Chrom(III)-Ionen könnten daher bereits bei der Herstellung Cr-Tartronsäure-Komplexe bilden, die aufgrund des sehr langsamen Ligandaustauschs am Metall nur schwer zu trennen sein werden.

Zur Kontrolle der Reinheit des Weinsäuredinitrats und der Tartronsäure wurden  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Zusätzlich konnte mittels Anionenchromatographie gezeigt werden, dass bei der thermischen Zersetzungsreaktion des Dinitrats zur Tartronsäure keine nachweisbare Rückreaktion zur Weinsäure stattfindet.

### Komplexierungsmöglichkeiten der Tartronsäure mit Aluminiumkationen

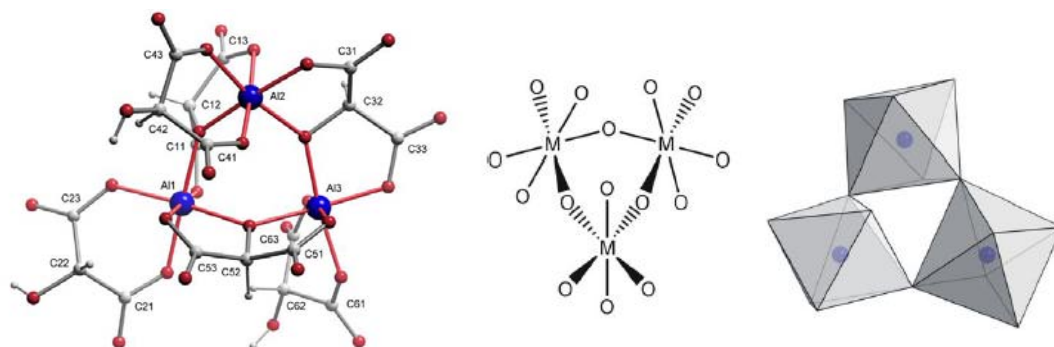
Das Oktaeder ist auch bei der Koordination der Tartronsäure an Aluminiumkationen das strukturbestimmende Element. In Abb. 10.4 sind die drei möglichen Komplexbildungen und die nicht mögliche Variante enthalten. Im Gegensatz zu Citronen- und Äpfelsäure ist Tartronsäure nicht in der Lage, eine Dreierkoordination an ein Metallkation auszubilden. Wenn alle funktionellen Gruppen des Liganden an ein Metallion gebunden sein sollen, bedingt dies mehrkernige Komplexe. Dies könnte ein Grund dafür sein, dass bei Al-Tartronsäure-Mischungen besonders viele verschiedene Komplexe in den Modellen vorliegen, was im folgenden Abschnitt deutlich werden wird.



**Abb. 10.4:** Drei mögliche Komplexbildungen der Tartronsäure an Metallkationen. Eine Koordination aller drei funktioneller Gruppen an ein Metallkation ist nicht möglich.

In der Literatur wird bislang nur eine Kristallstruktur einer Al-Tartronsäure-Spezies beschrieben. Die Dissertation von *G. Kramer* [118] beschäftigt sich unter anderem mit dem Komplexierungsverhalten der Tartronsäure an Aluminiumkationen. Dabei kann dieser Ligand als einfachster Vertreter von deprotonierten Aldarsäuren aufgefasst werden. In der Arbeit ist es gelungen, Al-Tartronat-Spezies herzustellen und kristallographisch zu untersuchen. Zusätzlich dazu wurden von *G. Kramer* weitere Kristallisationsexperimente mit Galliumionen durchgeführt, bei denen eine analoge Struktur erhalten werden konnte. Unter den gegebenen Bedingungen kristallisieren beide Metallionen zu einem anionischen Komplex mit der Zusammensetzung  $\text{Na}_6[\text{M}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 15,6\text{H}_2\text{O}$  (mit  $\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$ ). In Abb. 10.5 ist die Struktur des Komplexanions zu sehen. Es lässt sich aus schwach sauren Lösungen (pH 4,2) aus Aluminiumchlorid, Tartronsäure und Natriumhydroxid kristallisieren. Das 6fach negativ geladene Komplexanion ist aus drei vollständig und drei an den Carboxylgruppen deprotonierten Tartronsäuren aufgebaut. Strukturisotypie in den Komplexanionen besteht sowohl bei dem kristallisierbaren Kaliumsalz und den Galliumverbindungen (Na- und K-Salz). In den einheitlichen Anionenstrukturen sind beide Koordinationstypen aus Abb. 10.4 enthalten: Sowohl die Koordination an nur einem Metallkation mit der freien Hydroxygruppe, als auch eine verbrückende Koordination an zwei Metallkationen sind realisiert. Weitergehende Versuche mit Indium als Metallkation

führten bei Kramer zu einem anders aufgebauten Komplexanion, bei dem vier Kationen von vollständig deprotonierten Tartronsäureliganden umgeben sind. Als Besonderheit dieser Struktur sei hier angemerkt, dass jedes Indiumion in diesem Komplex siebenfach koordiniert ist.

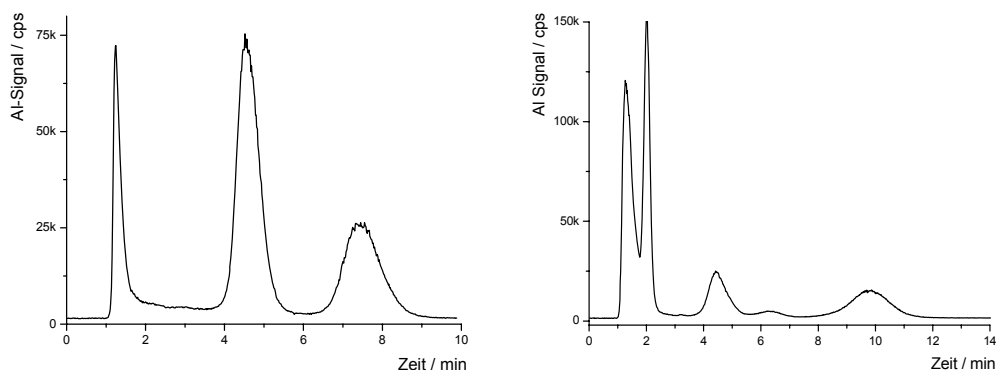


**Abb. 10.5:** Links: Struktur des Al-Tartronsäure-Komplexanions  $\text{Na}_6[\text{Al}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_5)_3(\text{C}_3\text{HO}_5)_3] \cdot 15,6\text{H}_2\text{O}$  (entnommen aus [118]). Mitte und rechts: Verknüpfung der  $\text{AlO}_6$ -Oktaeder im Al-Tartronat-Speziesion.

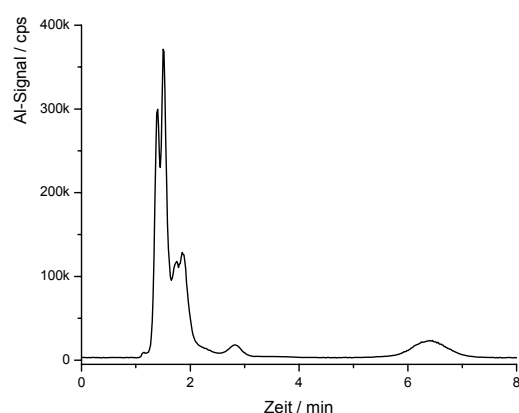
## 10.2 Chromatographische Untersuchungen an Al-Tartronat-Modellen

Ausgehend von den untersuchten Al-Citrat- und Al-Malat-Modellen darf auch bei Al-Tartronsäure-Modellen eine interessante Komplexchemie erwartet werden. Obwohl hinsichtlich der funktionellen Gruppen der Tartronsäure zur Äpfelsäure eine enge Verwandtschaft besteht, wurde im vorherigen Abschnitt bereits darauf hingewiesen, dass sich keine Dreierkoordination an einem Metallkation ausbilden kann, wie sie in Citrat- und Malat-Komplexen gefunden werden können. Dieser wesentliche Unterschied bedingt wahrscheinlich ein verstärktes Auftreten von mehrkernigen Komplexen. Dies führt zu einer Fortführung des bereits bei Al-Malat-Modellen festgestellten Trends, dass mit zunehmender Vereinfachung des Liganden mehr Speziesanionen in Modellen gefunden werden können.

Zur Untermauerung dieser These sollen in Abb. 10.6 nochmals zwei Chromatogramme des Al-Citrat- und des Al-DL-Malat-Systems gezeigt werden. Im Modell bildet Aluminium mit Citronensäure zwei, mit Äpfelsäure hingegen bereits vier stabile Komplexanionen aus. In Abb. 10.7 ist die chromatographische Trennung eines Al-Tartronsäure-Modells (1:10, pH 6) unter isokratischen Elutionsbedingungen zu sehen. Obwohl alle Spezies nicht befriedigend getrennt werden können, sind bereits unter diesen Bedingungen sechs anionische Komplexe detektierbar. Aus dieser Trennung wird ersichtlich, dass es sich um ein komplexes Modellsystem handelt, bei dem eine Gradientenelution notwendig ist.



**Abb. 10.6:** Links: Chromatogramm eines Al-Cit-Modells (1:10, pH 4, Eluent = 60 mmol/L). Rechts: Chromatogramm eines Al-DL-Malat-Modells (1:10, pH 5, Eluent = 30 mmol/L).



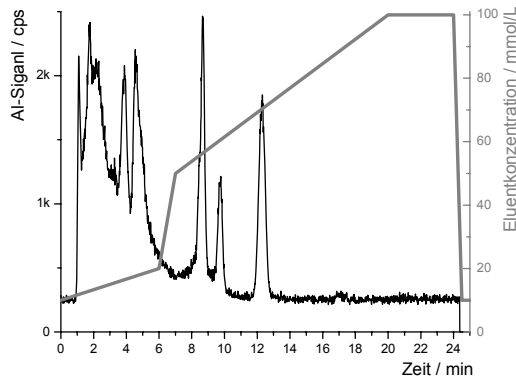
**Abb. 10.7:** Chromatogramm eines Al-Tartronat-Modells unter isokratischen Trennbedingungen (1:10, pH 6, Eluent = 60 mmol/L).

### Gradientenentwicklung

In Abb. 10.7 wird die Notwendigkeit einer Gradientenentwicklung deutlich. Unter isokratischen Bedingungen müsste zur Erhöhung der Auflösung der ersten beiden Spezies die Eluentkonzentration auf etwa 20 mmol/L reduziert werden, was zur Folge hat, dass die Retentionszeit des letzten Signals unverhältnismäßig zunimmt und die Signalverbreiterung und ein eventuell auf der Trennsäule einsetzender Komplexabbau eine sinnvolle Integration verhindern.

In Abb. 10.8 ist das Chromatogramm eines Al-Tartronsäure-Modells mit der optimierten Gradientenelution zu sehen. In dieser Trennung sind sieben anionische Komplexe enthalten, was die oben getroffene Aussage bestätigt, dass das besondere Komplexierungsverhalten der Tartronsäure zu mehrkernigen Komplexanionen führt. Das Konzentrationsprofil des Eluenten (graue Kurve) wurde hinsichtlich chromatographischer Auflösung und Laufzeit für das Al-Tartronsäure-System angepasst, wobei leider teilweise Koelutionen von zwei Spezies bestehen bleiben. Obwohl im Chromatogramm von Abb. 10.8 keine Spezies eine längere Retentionszeit als 13 min besitzt, sind die weitere

Datenaufnahme und die stetige Konzentrationsanhebung notwendig, da in Modellen mit erhöhtem pH-Wert in diesem Bereich zusätzliche Spezies auftreten.



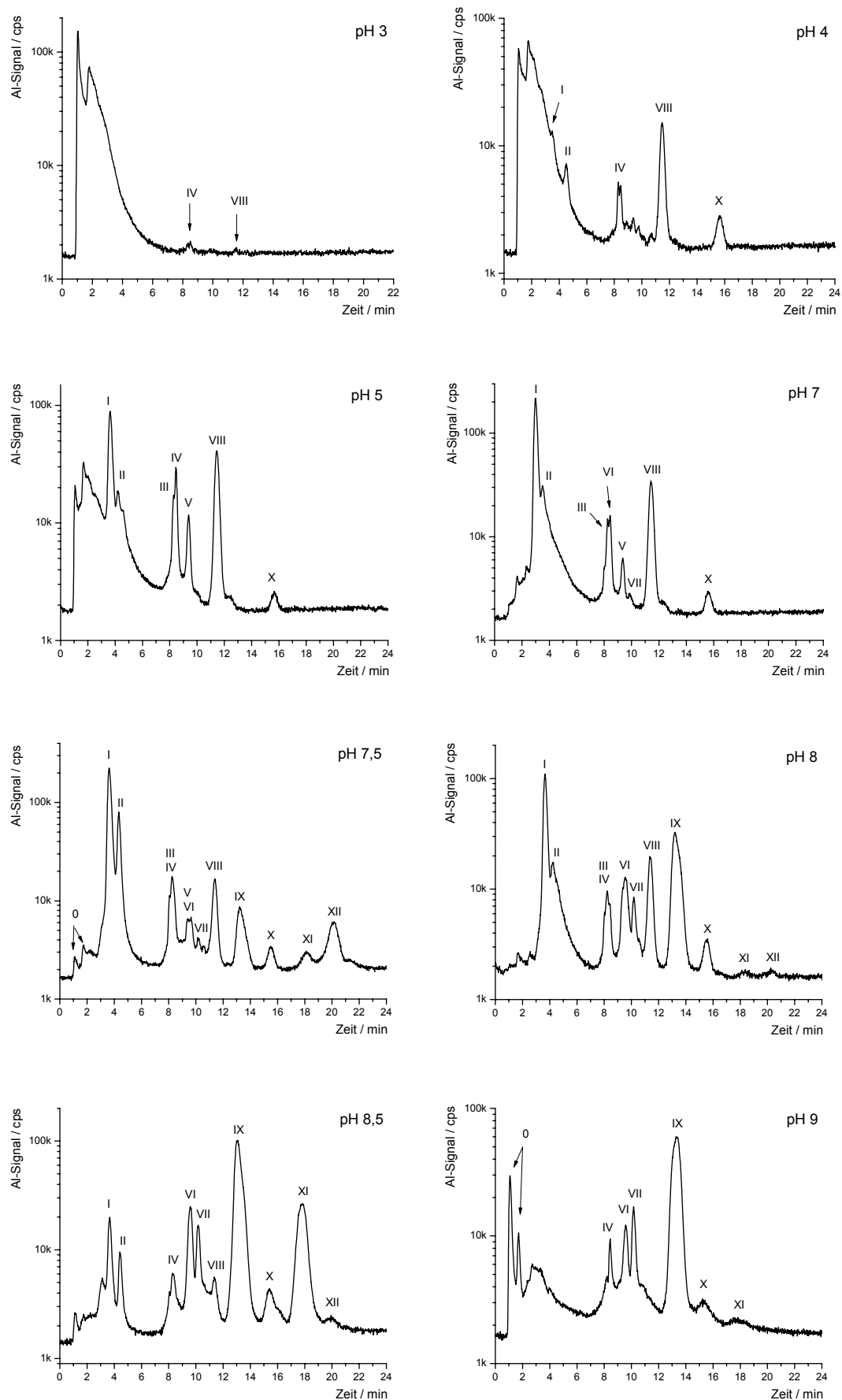
**Abb. 10.8:** Chromatogramm eines Al-Tartronat-Modells (1:10, pH 5) mit dazugehörigem Elutionsprofil der Gradientenelution.

### Signal-Benennung und pH-Einfluss auf Speziesausbildung

Zur Benennung der getrennten Spezies wird eine auf der Retentionsreihenfolge gründende chronologische Nummerierung gewählt, wobei römische Ziffern Verwendung finden. Eng mit der Benennung ist auch das Auftreten der Spezies in den Modellen mit unterschiedlichen pH-Werten verknüpft. Um zu einer einheitlichen Benennung zu gelangen, werden alle eindeutigen Spezies-Signale in der Reihenfolge ihrer Retention benannt. Mit ‚Spezies I‘ wird die erste eindeutig anionische Spezies im Chromatogramm benannt. Vor dieser Spezies eluiert freie Aluminiumkationen oder mit Tartronsäure kationisch, neutral oder nur locker anionisch gebundene Aluminiumionen. Diese Signale, die durch solche Spezies wahrscheinlich verursacht werden, sind in den Chromatogrammen mit ‚0-A‘ und ‚0-B‘ bezeichnet.

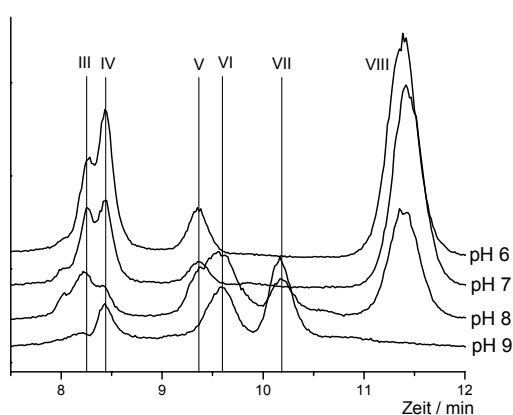
Aufgrund der empfindlichen Abhängigkeit der Speziesausbildung vom Modell-pH-Wert ist es notwendig, die pH-Variation in Halbschritten durchzuführen. Der untersuchte Bereich reicht von pH 2,0 bis pH 9,0. In Abb. 10.9 werden ausgewählte Chromatogramme von Al-Tartronsäure-Modellen mit verschiedenen pH-Werten abgebildet. Es zeigt sich, dass die Änderung der Speziesverteilung im Bereich von pH 3 bis pH 7 weniger stark ausfällt. Über pH 7 treten neue Spezies auf, die teilweise längere Retentionszeiten zeigen, woraus sich auf hochgeladene Komplexanionen schließen lässt.





**Abb. 10.9:** Chromatogramme von Al-Tartronat-Modellen (1:10) mit verschiedenen pH-Werten.

In den Chromatogrammen finden sich trotz Gradiententechnik zwei Koelutionen, die eine Integration erschweren und zu Interpretationsfehlern führen können. Es handelt sich hierbei um die Speziespaare III-IV und V-VI. In Abb. 10.10 sind vier Chromatogramme gezeigt, die den Sachverhalt verdeutlichen sollen. Während im Bereich bis pH 7 nur Spezies V vorliegt, wird bei pH 8 etwa der gleiche Gehalt an beiden Spezies gefunden, was im Chromatogramm zu einem breiten Signal führt. Ab pH 9 ist der Gehalt an Spezies V stark zurückgegangen und Spezies VI dominiert in diesem Retentionszeitbereich. Dieses Beispiel zeigt, dass bei der vorliegenden unbefriedigenden Trennung dieser Signal-Paare leicht Fehler in der Integration auftreten können.



**Abb. 10.10:** Ergänzende Graphik zur Problematik der Komplexnomenklatur der beobachteten Al-Tartronsäure-Spezies im Retentionszeitbereich von 8 bis 11 min. Vier Beispielchromatogramme von Modelllösungen mit unterschiedlichen pH-Werten lassen die Koelutionen bei dem verwendeten Gradienten erkennen.

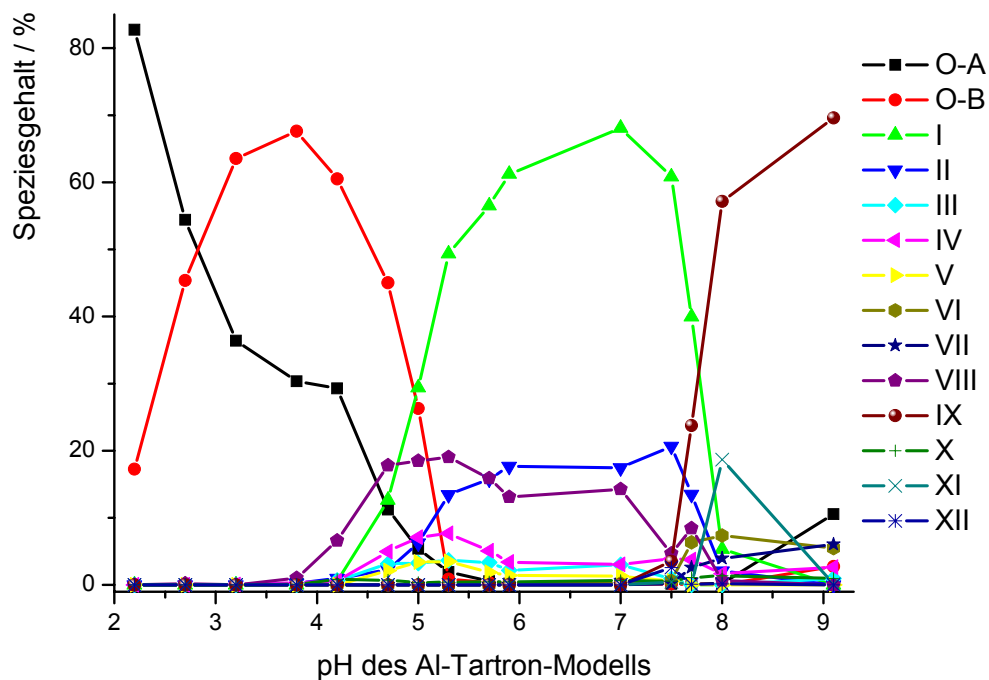
Zur Ermittlung der Speziesausbildung in Abhängigkeit vom pH-Wert der Modelllösung werden zunächst die chromatographischen Trennungen verwendet, die 5 Monate nach der Herstellung der Modelllösung gemessen wurden. Als Begründung zu dieser Wahl sei der lange Zeitraum genannt, den das System eventuell benötigt, um in das thermodynamische Gleichgewicht zu gelangen. Im Anschluss an die Messungen der gealterten Spezies-Modelle werden auch die Ergebnisse der ersten Messreihe (ca. 1 Woche nach Herstellung der Modelle aufgenommen) präsentiert.

In Abb. 10.11 sind die gefundenen Speziesgehalte in Abhängigkeit vom pH-Wert enthalten. Sie wurden als Prozentanteile aus den erhaltenen Integralen und dem ermittelten Gesamtaluminiumgehalt (Summe aller integrierten Signale) erhalten. Die einzelnen Speziesgehalte sind in Tabelle 10.1 getrennt aufgelistet. Teilweise auftretende Unstetigkeiten in den Kurvenverläufen können wahrscheinlich auf Integrationsprobleme bei koeludierenden Spezies zurückgeführt werden.

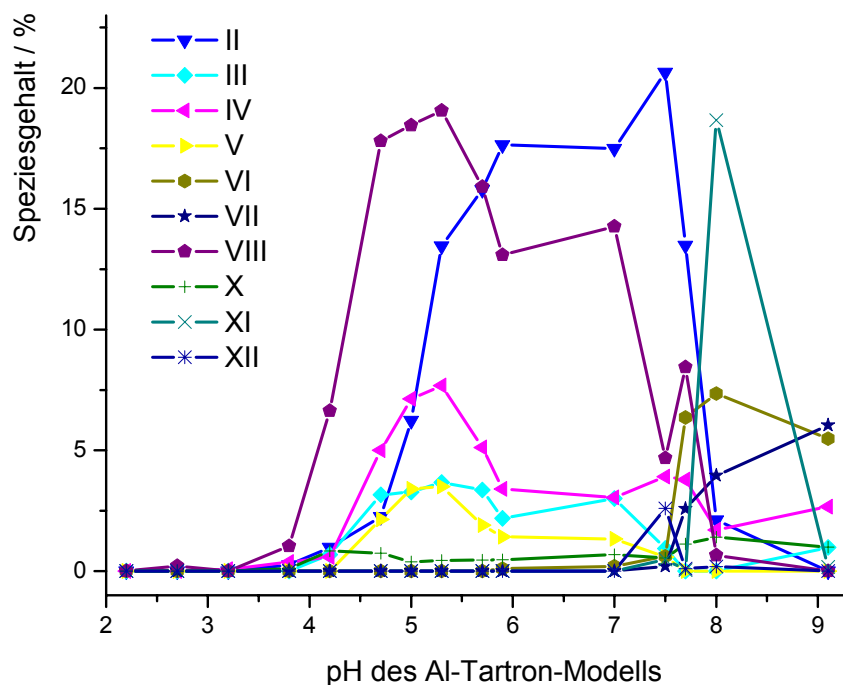
Im unteren pH-Bereich beginnend, zeigt sich eine Dominanz von Signal 0-A, bei dem es sich wahrscheinlich um freie Aluminiumkationen handelt. Der Gehalt von 0-A nimmt mit zunehmendem pH-Wert von anfangs 83% stetig ab und unterschreitet bei pH 5,7 die 1%-

Grenze. Das nicht durch 0-A gebundene Aluminium wird zum größten Teil von 0-B gebunden. Das Signal 0-B zeigt in den Chromatogrammen im Vergleich mit den anderen Spezies ein unförmiges GAUß-Signal, wobei unklar bleibt, ob es sich um nur eine Spezies handelt, oder ob zwei Verbindungen koeluieren. Aufgrund der Signalform und der Nähe zur Totzeit könnte es sich aber auch um eine ungeladene Spezies handeln, die über einen nichtionischen Mechanismus Retention erfährt. Die Spezies 0-B durchläuft im Bereich von pH 3 bis 4 ihren Maximalgehalt, wobei im Maximum 67% des Aluminiums in dieser Spezies gebunden vorliegen. Im pH-Bereich oberhalb von 5 fällt die Konzentration stark ab und erreicht bei pH 5,3 nur noch einen Anteil von 1% am Gesamtaluminium. Als neue Hauptspezies oberhalb von pH 5 etabliert sich Spezies I. Sie kann erst ab einem pH 4,2 mit 0,5% nachgewiesen werden, durchläuft im Bereich um pH 7 ihren Maximalgehalt mit 68% und fällt anschließend ebenso steil wie Spezies 0-B zu höheren pH-Werten ab. Eine pH-Verschiebung von nur 1,5 Einheiten oberhalb des optimalen Bereichs bewirkt, dass nur noch 5% der Spezies I in der Lösung vorliegen. Neben der Hauptspezies I enthalten Modelllösungen im Bereich von pH 4,2 bis pH 8 nennenswerte Anteile an den beiden Spezies II und VIII. Diese Komplexe binden jeweils 15% bis 20% des Aluminiums im angegebenen pH-Bereich. Nach dem starken Abfallen des Gehaltes an Spezies I wird Spezies IX zur neuen Hauptspezies. Sie tritt erst oberhalb von pH 7 auf und erreicht am oberen Ende des untersuchten pH-Bereich bei pH 9,1 einen Gehaltsanteil von 70%.

Neben den vorgestellten Spezies, die maßgeblich Aluminium binden, existieren weitere Spezies, deren Gehalt jedoch im unteren Prozentbereich angesiedelt ist. Als diese Nebenspezies sind III, IV, V, VI, VII, X, XI und XII zu nennen. Besonders ist das Verhalten von Spezies XI hervorzuheben, da diese nur einen sehr engen Stabilitätsbereich durchläuft: Von einem Gehalt von  $< 0,5\%$  bei pH 7,7 erfolgt bei pH 8,0 ein Anstieg auf 18%. In gleicher Weise fällt die Konzentration wieder bei pH 9,1 auf  $< 0,5\%$  ab. Zur Verbesserung der Anschaulichkeit sind in Abb. 10.12 nur die Gehalte der erwähnten Nebenspezies abgebildet.



**Abb. 10.11:** Auftragung der erhaltenen Speziesgehalte von Al-Tartronsäure-Modellen (1:10) in Abhängigkeit vom pH-Wert der Modelllösung. Die Auftragung repräsentiert den thermodynamischen Gleichgewichtszustand, da die Modelllösungen nach 5 Monaten Lagerungszeit bei Raumtemperatur vermessen wurden.

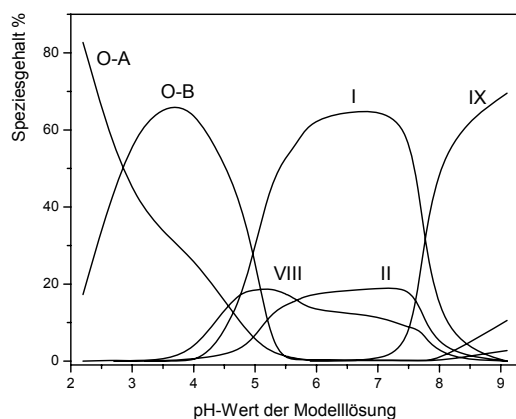


**Abb. 10.12:** Auftragung der erhaltenen Nebenspezies-Gehalte von Al-Tartronsäure-Modellen (1:10) in Abhängigkeit vom pH-Wert der Modelllösung.

**Tabelle 10.1:** Speziesgehalte in Prozent der in den Al-Tartronsäure-Lösungen enthaltenen Spezies bei verschiedenen Modell-pH-Werten nach einer Alterungszeit der Modelllösungen von 5 Monaten. Die pH-Werte wurden nach der Lagerungszeit neu gemessen.

	0-A	0-B	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
$R_t$ / min	1,07	1,69	3,61	4,17	8,26	8,42	9,38	9,62	10,16	11,34	13,18	15,58	17,83	20,14
pH														
2,2	82,7	17,3	-	-	-	-	-	-	-	0,0	-	-	-	-
2,7	54,4	45,4	-	-	-	0,0	-	-	-	0,2	-	-	-	-
3,2	36,4	63,5	-	0,0	-	0,1	-	-	-	0,0	-	0,0	-	-
3,8	30,4	67,6	0,0	0,3	0,0	0,4	-	-	-	1,0	-	0,1	-	-
4,2	29,3	60,5	0,5	1,0	0,7	0,6	0,0	-	-	6,6	-	0,8	-	-
4,7	11,3	45,0	12,6	2,2	3,2	5,0	2,2	-	-	17,8	-	0,7	-	-
5,0	5,4	26,3	29,4	6,2	3,3	7,1	3,4	-	-	18,5	-	0,4	-	-
5,3	2,0	0,9	49,4	13,5	3,7	7,7	3,5	-	-	19,1	-	0,4	-	-
5,7	0,6	0,4	56,5	15,8	3,4	5,1	1,9	0,0	-	15,9	-	0,5	-	-
5,9	0,2	0,3	61,2	17,6	2,2	3,4	1,4	0,1	-	13,1	-	0,5	-	-
7,0	0,2	0,1	68,1	17,5	3,0	3,1	1,3	0,2	0,0	14,3	0,0	0,7	0,0	0,0
7,5	0,2	0,2	60,8	20,6	0,9	3,9	0,6	0,6	0,2	4,7	3,5	0,5	0,5	2,6
7,7	0,2	0,1	40,0	13,5	0,0	3,8	0,0	6,4	2,6	8,4	23,8	1,1	0,1	0,1
8,0	0,2	0,1	5,3	2,1	0,0	1,7	-	7,4	4,0	0,7	57,1	1,4	18,7	0,2
9,1	10,6	2,8	0,0	0,0	1,0	2,7	-	5,5	6,0	0,0	69,6	1,0	0,2	0,0

Abschließend soll der Versuch unternommen werden, die Unstetigkeiten der Kurvenverläufe aus Abb. 10.11 auszugleichen und zu einer übersichtlichen Darstellung der Hauptspezies in Abhängigkeit vom pH-Wert zu gelangen. In Abb. 10.13 wurden bei der Auftragung kleine Manipulationen unternommen. Das erhaltene Ergebnis ähnelt Kurvenverläufen, wie sie für das Al-Citrat- und Al-Malat-Speziessystem bereits publiziert wurden. Im Unterschied zu dem hier vorgestellten Ergebnis, bei dem die Werte aus Integralflächen stammen, werden solche Auftragungen üblicherweise aus Titrationsexperimenten und Computermodellen errechnet. Dass diese errechneten Kurven oft nicht dem wahren Modell entsprechen, konnte im Zuge des Al-L-Malat-Modellsystems unter physiologischen Bedingungen (Kapitel 9) gezeigt werden.



**Abb. 10.13:** Darstellung der erhaltenen Haupt-Speziesgehalte von Al-Tartronsäure-Modellen (1:10) in Abhängigkeit vom pH-Wert der Modelllösung. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit wurden Unstetigkeiten (siehe Abb. 10.11) behutsam ausgeglichen und es wurde auf die Darstellung der Nebenspezies verzichtet.

### **Einfluss der 5-monatigen Alterungszeit auf die Speziesverteilung**

Eine interessante Eigenschaft bei der Untersuchung der Modelllösungen kann die Veränderung der Speziesverteilung über einen längeren Zeitraum sein. Nach der Herstellung der Modelllösungen und einer ersten Messreihe wurden die Messungen nach 5-monatiger Lagerung (Alterung) bei Raumtemperatur wiederholt. In diesem Zusammenhang wurden auch die Veränderungen des pH-Werts der Modelllösungen bestimmt, da die meisten Komplexbildungsreaktionen mit einer gewissen Veränderung des pH-Wertes ablaufen. In Tabelle 10.2 werden die ursprünglich eingestellten pH-Werte mit denen aufgelistet, die nach der Lagerungszeit gefunden wurden. Es ist zu berücksichtigen, dass bei der Herstellung der Modelllösungen Abweichungen von  $\pm 0,15$  pH-Einheiten toleriert wurden. Der pH-Wert einer frisch gemischten Modelllösung verändert sich innerhalb weniger Stunden messbar, danach jedoch eher langsam. Die in Tabelle 10.2 aufgeführten Werte bleiben zum größten Teil im Toleranzbereich. Einzig bei dem Soll-pH 6,5 beträgt die Abweichung 0,6 Einheiten. Weiterhin müssen die Abweichungen der pH-Werte im alkalischen Bereich als kritisch angesehen werden, da hier die Speziesgleichgewichte sehr empfindlich auf pH-Änderungen reagieren.

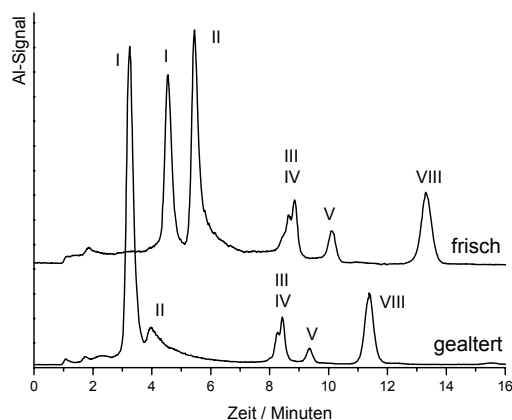
**Tabelle 10.2:** pH-Werte der Modelllösungen (Soll und Ist nach 5-monatiger Lagerungszeit).

Soll pH	Ist pH	Soll pH	Ist pH	Soll pH	Ist pH
2,0	2,2	4,5	4,7	7,0	7,0
2,5	2,7	5,0	5,0	7,5	7,5
3,0	3,2	5,5	5,3	8,0	7,7
3,5	3,8	6,0	5,7	8,5	8,0
4,0	4,2	6,5	5,9	9,0	9,1

### **Beobachtete Veränderungen in der Speziesverteilung**

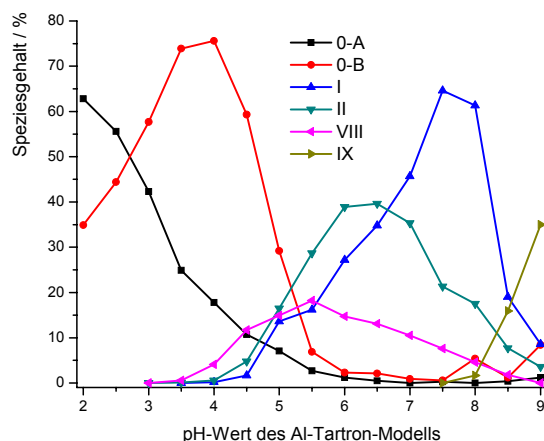
Die oben beschriebene Speziesverteilung gilt für gealterte Modelllösungen, bei denen sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt haben sollte. Im Vergleich mit den direkt nach dem Zusammenmischen hergestellten Proben (einige Tage alt) zeigt sich nur bei den Spezies I und II eine deutliche Veränderung in den Speziesgehalten. In allen Proben im gesamten pH-Bereich kann festgestellt werden, dass sich der Gehalt an Spezies II im Laufe der Lagerung drastisch verringert hat. Offensichtlich wird dabei der größte Teil des frei werdenden Aluminiums durch Spezies I gebunden, da bei dieser Spezies im Gegenzug eine Gehaltszunahme gefunden wird. Die Auswirkungen auf die später eluierenden Spezies sind geringer. In Abb. 10.14 werden in zwei Chromatogrammen des gleichen Al-Tartronsäure-

Modells (1:10, pH 6,0) die Änderungen in den Speziesgehalten von I und II deutlich. Die Änderungen in den Retentionszeiten der Spezies resultieren aus einer etwas anderen Gradientenelution.



**Abb. 10.14:** Zwei Chromatogramme mittels Gradientenelution der gleichen Al-Tartronsäure-Modelllösung in zwei Stadien der Gleichgewichtseinstellung. Im oberen Chromatogramm ist das frisch hergestellte Modell zu sehen (wenige Tage alt). Das untere Chromatogramm zeigt die 5 Monate gealterte Modelllösung unter etwas anderen Elutionsbedingungen, wodurch sich die Retentionszeitunterschiede bedingen.

Um zu einer etwas besseren Übersicht der sich veränderten Speziesgehalte im Laufe der 5-monatigen Lagerungszeit zu kommen, wird in Abb. 10.15 die gefundene Speziesverteilung des Al-Tartronsäure-Modells gezeigt, wie sie wenige Tage nach dem Herstellen der Lösung erhalten wird. Da in diesem Vergleich nur die Hauptspezies betrachtet werden sollen, werden zur Verbesserung der Übersichtlichkeit die Nebenspezies weggelassen.



**Abb. 10.15:** Auftragung der erhaltenen Speziesgehalte von Al-Tartronsäure-Modellen (1:10) in Abhängigkeit vom pH-Wert der Modelllösung. Die Auftragung zeigt die Speziesverteilung einer wenige Tage alten Modelllösung, die sich noch nicht im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befindet.

Der Vergleich zwischen Abb. 10.11 und Abb. 10.15 macht die Änderung des Gehaltes an II deutlich: In einer frisch gemischten Modelllösung werden ca. 40% des vorhandenen Aluminiums in II gefunden. Weiterhin stellt diese Spezies im Bereich um pH 6 sogar die Hauptspezies des Modellsystems. Nach einer 5-monatigen Lagerungszeit bei Raumtemperatur erreicht der Gehalt nur noch knapp die Hälfte. Im Gegenzug nimmt der Gehalt von Spezies I von ca. 30% auf 60% im Bereich um pH 6 zu. Schließlich sei noch auf den ebenfalls stark veränderten Gehalt von Spezies IX hingewiesen. Die Bildung dieser

Spezies scheint auch längere Zeit in Anspruch zu nehmen, da in den entsprechenden Modellen ein deutlicher Anteil an der Gesamtspeziesverteilung gefunden wird. Es wird eine Erhöhung von 16% auf 57% bei pH 8,5 und eine Erhöhung von 35% auf 70% bei pH 9 gefunden.

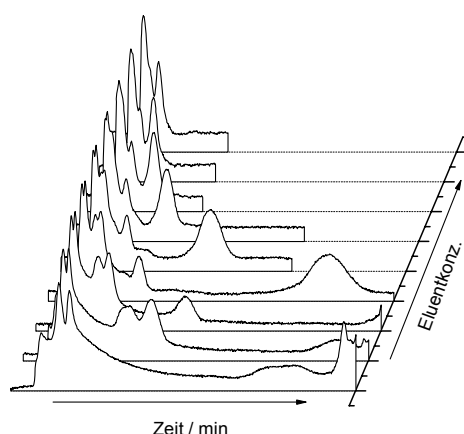
Aus den beiden erhaltenen Speziesverteilungen in Modellen mit unterschiedlichen pH-Werten, die zu unterschiedlichen Alterungszeiten gemessen werden, wird deutlich, wie komplex das Al-Tartronsäure-Modell ist.

### Ladungsbestimmung

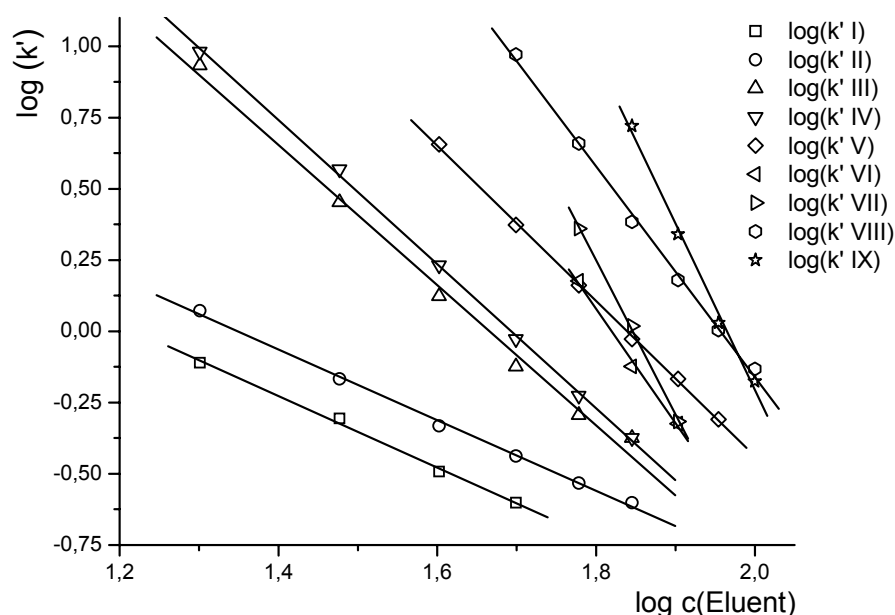
Zur Ladungsbestimmung der Komplexanionen wurde nach der bereits bei den Al-Cit- und Al-Malat-Spezies beschriebenen Methode verfahren. Da in einem Al-Tartronsäure-Modell nicht alle Komplexe vorliegen, wurden für die Experimente drei Modelllösungen unterschiedlichen pH-Werts ausgewählt (pH 6, 7,5 und 8,5). Die Elution erfolgte unter isokratischen Bedingungen in einem Konzentrationsbereich von 20 mmol/L bis 100 mmol/L Nitrat. Zur Totzeitbestimmung diente eine  $\text{Al}^{3+}$ -haltige Lösung, zur Kontrolle und Normierung der Ladungsbestimmung wurde zusätzlich zu den Al-Tartronsäure-Modellen eine  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -haltige Lösung gemessen. Für das  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Anion wurde in diesen Experimenten eine Ladung von (3,09–) gefunden. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den in Kapitel 7 erhaltenen Ergebnissen überein. In Tab. 7.2 wurden in zwei Experimenten bei einem Eluent-pH 4 für das  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Ion (3,06–) und (3,11–) als Speziesladungen gefunden. Aufgrund dieser Übereinstimmung dürfen die gefundenen Ladungen der Al-Tartronsäure-Spezies mit den anderen bereits bestimmten Komplexanionen ( $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ ,  $\text{AlCit}_2$ ,  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  und  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ ) verglichen werden.

Unter einer Eluentkonzentration von 50 mmol/L Nitrat wird es experimentell notwendig, einen Spülschritt von 100 mmol/L an die Messung anzuschließen, damit die hochgeladenen Komplexanionen die Trennsäule verlassen. In Abb. 10.16 sind Chromatogramme eines Al-Tartronsäure-Modells (1:10, pH 6) zu sehen, bei deren Trennung die Eluentkonzentration in 10 mmol/L-Schritten verändert wurde. Die erhaltenen Retentionszeiten sind in Tabelle 10.3 enthalten. Bei Auftragung der Retentionsfaktoren gegen die Eluentkonzentration ergibt sich aus der erhaltenen Steigung die effektive Ladung des Komplexanions. Eine solche Auftragung ist in Abb. 10.17 durchgeführt worden.





**Abb. 10.16:** Beispielchromatogramme zur Ladungsbestimmung von Spezies in einem Al-Tartronsäure-Modell (1:10, pH 6) bei verschiedenen Eluentkonzentrationen (20 mmol/L bis 100 mmol/L) unter isokratischen Bedingungen.



**Abb. 10.17:** Auftragung der ermittelten Retentionsfaktoren gegen die Eluentkonzentration für die bestimmten Al-Tartronat-Spezies.

Die erhaltenen Ladungen aus den Steigungen variieren zwischen (1,2–) und (5,8–). Im Vergleich mit dem einfach negativ geladenen  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Ion, für das eine Ladung von (0,58–) gefunden wird, darf geschlossen werden, dass anscheinend keine beschriebene Al-Tartronat-Spezies in der Modelllösung eine Ladung von (1–) besitzt. Für die beiden Spezies I und II ist eine Komplexladung von (2–) anzunehmen, da die experimentell gefundenen effektiven Ladungen von (1,3–) und (1,2–) im gleichen Bereich liegen, wie sie auch für das  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Speziesanion gefunden werden, das zweifach negativ geladen ist

und effektive Ladungen von (1,2–) bis (1,6–) in verschiedenen Experimenten zeigt. Im Bereich der hochgeladenen Komplexanionen wird für Spezies VII (5,4–) und für Spezies IX (5,8–) gefunden. Beide Ionen treten erst in Modellen mit einem  $\text{pH} > 7$  auf. Dieses Verhalten unterstützt den vermuteten Trend, dass sich im alkalischen Bereich stärker deprotonierte Spezies ausbilden, aus denen hochgeladene Komplexanionen resultieren. Ein Vergleich mit der bekannten Spezies  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ , die (6–) geladen ist und bei der im Experiment eine effektive Ladung von (4,8–) gefunden wird (vgl. Kapitel 9), lässt vermuten, dass die beiden Al-Tartronsäure-Komplexe VII und IX vermutlich (7–) oder sogar (8–) als Ionenladung tragen. In Kap. 9.6 wird das Retentionsmodell mit Kristallladungen verglichen. Über die gefundene Ausgleichsfunktion können auch die Ladungen in Tab. 10.3 angepasst werden.

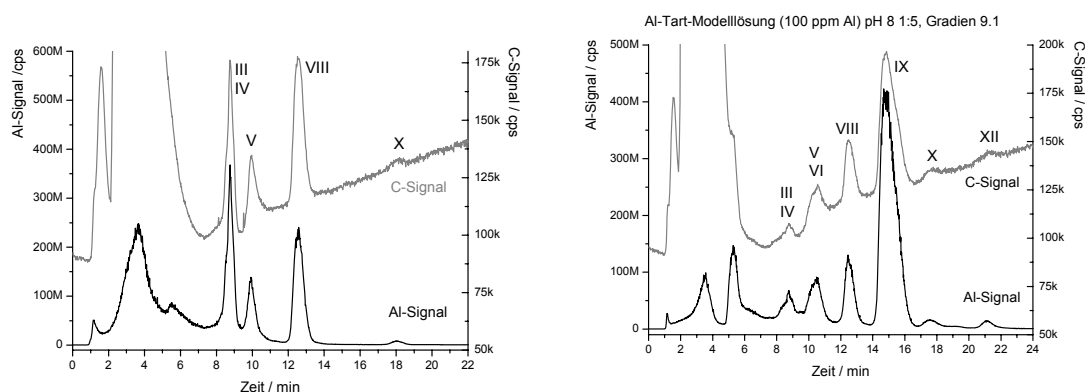
**Tabelle 10.3:** Gefundene effektive Ladungen der getrennten Al-Tartronsäure-Spezies mit ihrem pH-Wert des Maximalgehaltes. Die Totzeit des Systems liegt bei  $t_0 = 1,16$  min.

Al-Tart-Spezies	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
Speziesmax. bei $\approx \text{pH}$	7	7	5,5	5	5	8	7,5	5,5	> 9
Eluentkonz. / mmol/L	Retentionszeiten der Spezies / min								
100	1,36	1,36	-	-	-	-	-	2,02	1,93
90	1,36	1,36	1,36	1,36	1,73	-	-	2,33	2,40
80	1,42	1,36	1,36	1,36	1,95	1,71	1,72	2,92	3,70
70	1,45	1,45	1,65	1,65	2,25	2,03	2,37	3,97	7,25
60	1,45	1,50	1,75	1,85	2,84	2,90	3,83	6,45	-
50	1,45	1,58	2,03	2,25	3,90	-	-	12,0	-
40	1,53	1,70	2,70	3,13	6,41	-	-	-	-
30	1,73	1,95	4,45	5,46	-	-	-	-	-
20	2,06	2,53	11,1	12,3	-	-	-	-	-
gefundene Ladung	1,3–	1,2–	2,5–	2,5–	2,7–	4,0–	5,4–	3,4–	5,8–
wahrscheinliche Ladung	2–	2–	3–	3–	3–	5–	7–	4–	8–

### Metall-zu-Ligand-Stöchiometriebestimmung

Aus den bislang ermittelten Eigenschaften (pH-Abhängigkeit und Komplexladung) der im Al-Tartronsäure-Modell enthaltenen Speziesanionen lassen sich noch keine Aussagen zum Komplexaufbau erhalten. Eine weitere wichtige Methode ist die simultane Bestimmung von Aluminium und Kohlenstoff mittels einer IC-ICP-MS-Kopplung, wie sie bereits in den Kapiteln 7 und 9 für Citronen- und Äpfelsäure benutzt wurde. Ein Problem der Al-zu-C-Bestimmung ist zum einen die schlechte Empfindlichkeit für Kohlenstoff im Massenspektrometer und zum andern der große Überschuss an freiem Ligand in den

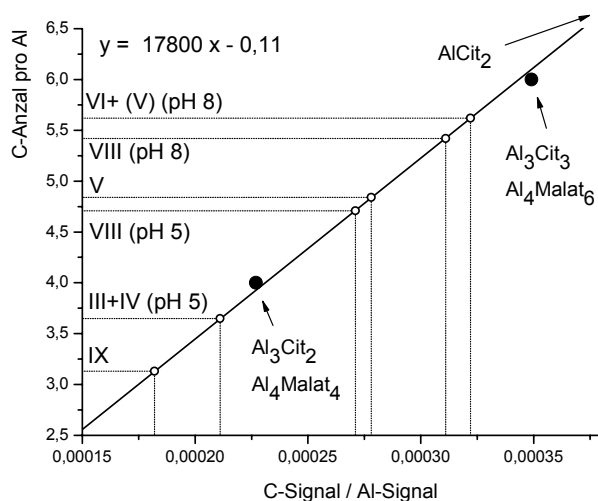
Modellen, der teilweise mit den Speziesintegralen koeluiert und somit eine quantitative Auswertung verhindert. Um trotz schlechter Kohlenstoff-Empfindlichkeit zu integrierbaren Signalen zu kommen, ist es zusätzlich notwendig, den Absolutgehalt an Metall und Ligand in der Spezieslösung stark zu erhöhen. Dies kann unter Umständen zu Speziesveränderungen und Überladungseffekten auf der Trennsäule führen. Als Kompromiss aus den genannten Randbedingungen wurden Modelllösungen mit einem Aluminiumgehalt von 100 mg/L und einem Ligandverhältnis von 1:5 hergestellt. In Abb. 10.18 sind die Simultanbestimmungen von Aluminium und Kohlenstoff zweier Al-Tartronsäure-Modelle mit Hilfe einer IC-ICP-MS-Kopplung zu sehen. Bis zu einer Retentionszeit von ca. 7 min verhindert auf m/z 13 die Elution des freien Liganden die Bestimmung des Metall-zu-Ligand-Verhältnisses. Da im gleichen Elutionsfenster auch die beiden Spezies I und II die Trennsäule verlassen, können keine weiteren Informationen gewonnen werden. Für die Spezies, deren Retentionszeit länger als 8 min beträgt, können Aussagen zur Stöchiometrie getroffen werden, sofern ein ausreichend hohes C-Signal eine Integration zulässt.



**Abb. 10.18:** Chromatogramme der IC-ICP-MS-Kopplung mit Simultanerkennung von Aluminium (m/z 27) und Kohlenstoff (m/z 13) zweier Al-Tartronsäure-Modelle mit unterschiedlichen pH-Werten. Links: Al-Tartronsäure-Modell (1:5, pH 5,  $\beta(\text{Al}) = 100 \text{ mg/L}$ ). Rechts: Al-Tartronsäure-Modell (1:5, pH 8,  $\beta(\text{Al}) = 100 \text{ mg/L}$ ).

Da die Kristallisation einer Al-Tartronsäure-Spezies nach einer Vorschrift aus [118] und deren sichere Charakterisierung nicht geglückt sind, wird zur Ermittlung der Al-zu-C-Verhältnisse die bereits in Kapitel 9 ermittelte Geradengleichung verwendet, die aus den Verhältnissen bekannter Komplexanionen erstellt wurde (Mittelwerte mehrerer Messreihen). In Abb. 10.19 sind die Ergebnisse der durchgeführten Al/C-Bestimmungen zu sehen. Aufgetragen sind die Mittelwerte aus jeweils zwei chromatographischen Bestimmungen. Der ermittelte Kohlenstoffgehalt pro Aluminiumion bewegt sich zwischen 3 und 6 C-Atomen. In Tabelle 10.4 sind die Ergebnisse enthalten. Die Werte in Klammern

sind aufgrund ihres geringen Gehalts als sehr unsicher anzusehen und daher auch in der Auftragung in Abb. 10.19 nicht enthalten. Dass es leider auch bei gut integrierbaren Signalen zu prinzipiellen Problemen kommt, soll anhand der Spezies VIII kurz erläutert werden. Diese Spezies ist in beiden pH-Modellen in ausreichendem Gehalt für eine quantitative Bestimmung vorhanden. Aus den Experimenten zur pH-Abhängigkeit der Speziesausbildung geht hervor, dass VIII im betrachteten pH-Bereich kontinuierlich vorhanden ist (vgl. Abb. 10.15). Und trotz der gleichen Retentionszeit in den Chromatogrammen (Abb. 10.18) von 12,45 min und 12,55 min werden große Abweichungen im C-zu-Al-Gehalt des Komplexes gefunden: Bei pH 5 wird  $C/Al = 4,71$  und bei pH 8 wird  $C/Al = 5,42$  ermittelt. Der Grund für diese Abweichung bleibt bislang unklar, weshalb dieser systematische Fehler die Aussagekraft dieser Stöchiometriebestimmungen wesentlich mindert.



**Abb. 10.19:** Ermittlung des Kohlenstoff-Gehaltes in den getrennten Al-Tartronsäure-Modellen. Das erhaltene Signalverhältnis C/Al der IC-ICP-MS-Messungen wird mit bekannten C/Al-Verhältnissen korreliert. Die verwendete Regressionsgerade ( $y = 17800 x - 0,11$ ) wurde aus mehreren Messungen (Multi-Speziesstandard und  $AlCit_2$ -Komplexanion) erhalten (im Bild nur zwei von drei Punkten zu sehen). Die Kohlenstoffverhältnisse für die Al-Tartronsäure-Komplexe wurden mittels Geradengleichung berechnet und sind als offene Punkte auf der Ausgleichsgerade vorhanden.

**Tabelle 10.4:**

Gefundene C-Gehalte pro Al-Atom in den Al-Tartronat-Modellen (1:5, 100 mg/L Al, mit pH 5 und 8).

Modell:	III + IV	V	VI + (V)	VIII	IX	X	XII
pH 5	3,65	4,84	-	4,71	-	(5,08)	-
pH 8	(2,39)	-	5,62	5,42	3,13	(6,80)	(4,39)

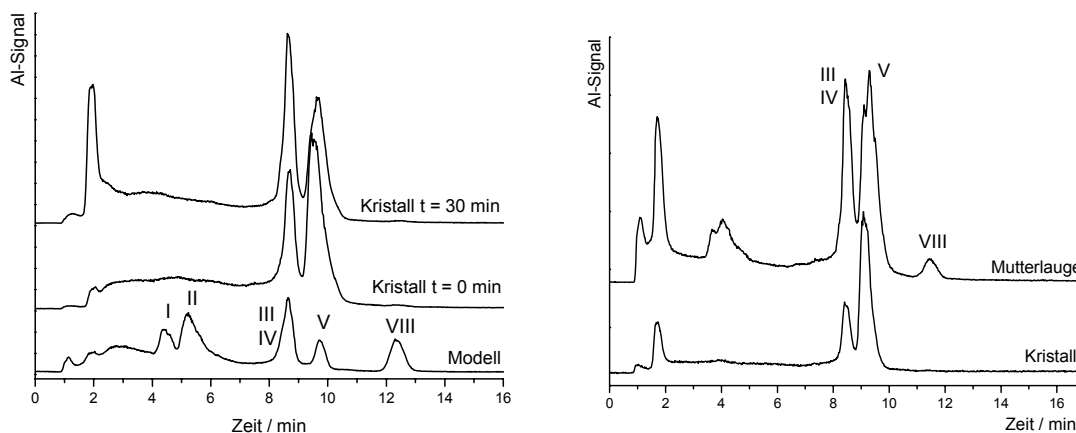
Aus den Experimenten geht hervor, dass die hochgeladene Spezies IX, die nur im alkalischen pH-Bereich vorkommt, ein Verhältnis  $C/Al = 3,13$  aufweist. Aufgrund der Nähe zu dem Wert  $C/Al = 3$ , könnte bei dieser Spezies vermutet werden, dass das Komplexanion eine 1:1-Stöchiometrie aufweist. An dieser Stelle müssen die Ergebnisse

der Ladungsbestimmung berücksichtigt werden. Hier hat sich eine effektive Ladung von (5,8–) ergeben, die auf eine ‚Kristallladung‘ von (7–) schließen lässt. Ein vermutetes Komplexanion 1:1 mit  $\text{Al}_x\text{Tartronat}_x$  muss demnach noch zusätzliche Anionen (z.B.  $\text{OH}^-$ ) enthalten, damit sich die negative Ladung ergeben kann. Mit Tartronat-Liganden alleine kann dies nicht erreicht werden, da die drei möglichen funktionellen Gruppen die Ladung des Al-Kations bei einer 1:1-Stöchiometrie immer kompensieren und zu einer ungeladenen Spezies führen. Dieses Beispiel zeigt die Problematik auf, die trotz einer eventuell korrekt ermittelten Al/C-Bestimmung bestehen bleibt. Als einzig sicherer Weg zur genauen Charakterisierung kompliziert aufgebauter Komplexe ist die Kristallstrukturanalyse zu nennen. Nach erfolgreicher Einkristallbestimmung und einer hinreichenden Stabilität des Komplexanions ist auch für die Chromatographie das Problem der Signalzuordnung gelöst.

### 10.3 Chromatographische Untersuchungen an Al-Tartronat-Kristallen

Die Nützlichkeit kristallisierter Aluminium-Spezies konnte bereits bei den Citrat- und Malat-Trennungen gezeigt werden. Über die bislang einzig in einer Dissertation [118] publizierte Struktur eines Al-Tartronat-Komplexes könnte ein erster Zugang zum Speziessystem geschaffen werden. Es handelt sich bei dem kristallographisch beschriebenen Komplex um ein  $\text{Al}_3\text{Tartronat}_6$ -Anion mit einer Ladung von (6–). Sämtliche  $\text{AlO}_6$ -Oktaederpositionen werden von Sauerstoffen aus der Tartronsäure besetzt. Drei überzählige Hydroxigruppen sind als funktionelle Gruppe an der Komplexbildung nicht beteiligt und ragen nach außen. Zur Herstellung dieses Komplexanions werden Tartronsäure und Aluminiumnitrat in etwas Wasser gelöst, anschließend werden Natriumhydroxidlösung und Dimethylformamid zugesetzt. Aus einer so bereiteten Reaktionsmischung soll das gewünschte Produkt kristallin entstehen (genaue Vorschrift im Anhang). In Abb. 10.20 sind Chromatogramme von gelösten Kristallen abgebildet, die auf die beschriebene Weise hergestellt wurden. In den linken Chromatogrammen von Abb. 10.20 zeigen sich zwei Hauptspezies, die über den Vergleich der Retentionszeiten den beschriebenen Komplexspezies III+IV (= Koelution) und V zugeschrieben werden können. Als Vergleichsstandard dient ein Al-Tartronsäure-Modell (1:10, pH 5,5), das beide Speziesanionen enthält. Nach einer erneuten Injektion zeigt sich ein deutlicher Zuwachs eines Speziessignals, das bei  $t_R = 1,93$  min eluiert. Da sich diese Retentionszeit deutlich von der Totzeit unterscheidet, scheint es sich hierbei nicht um freie Aluminiumkationen zu handeln. Im rechten Bild der Abb. 10.20 ist die chromatographische Trennung der

Mutterlauge, aus der die Kristalle erhalten wurden und zum Vergleich eine Lösung eines frisch gelösten Spezieskristalls zu sehen. Auch in der Mutterlauge dominieren die gleichen Speziesanionen. Zusätzlich kann auch hier die Spezies, die nach 30 min entstanden ist, gefunden werden.



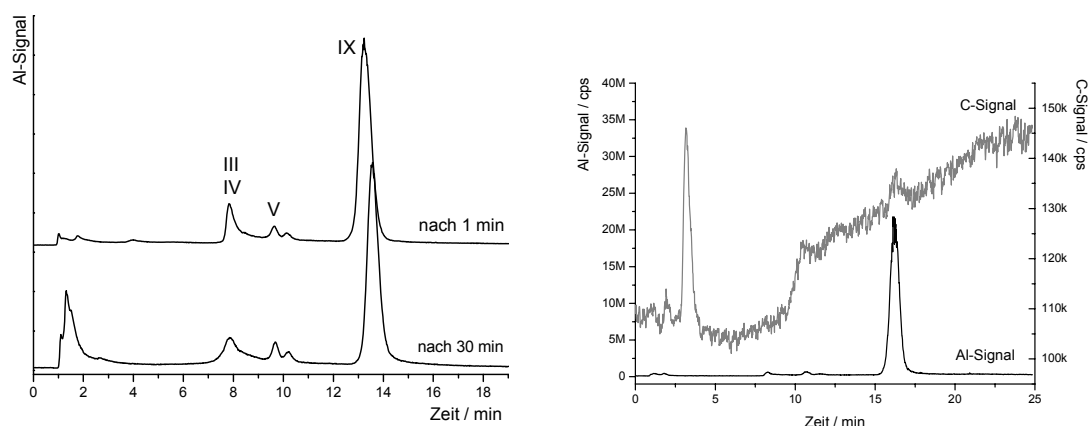
**Abb. 10.20:** Links: Chromatogramme eines gelösten Al-Tartronsäure-Kristalls zum Zeitpunkt direkt nach dem Lösen und nach 30 min Alterung. Zur Einordnung der beiden Hauptspezies ist zusätzlich das Chromatogramm eines Al-Tartronsäure-Modells (1:10, pH 5,5) abgebildet. Rechts: Vergleichende Darstellung des Chromatogramms einer Al-Tartronsäure-Mutterlauge (verdünnt) und des Chromatogramms eines frisch gelösten Spezieskristalls.

Werden die ermittelten Parameter (effektive Ladung und Speziesstöchiometrie) der Al-Tartronsäure-Modelle mit den erwarteten Werten des  $\text{Al}_3\text{Tartronat}_6$ -Anions verglichen, so treten gravierende Unstimmigkeiten auf: Als Ladungen werden bei den Spezies III bis V (2,5–), (2,5–) und (2,7–) gefunden, woraus eine wahrscheinliche Ladung von (3–) resultiert. Diese liegen jedoch weit von einer 6fach negativ geladenen  $\text{Al}_3\text{Tartronat}_6$ -Spezies entfernt. Auch in Bezug auf die Stöchiometriebestimmung wird ein Verhältnis von  $\text{C}/\text{Al} = 6$  erwartet. Für die Komplexspezies III+IV wird jedoch  $\text{C}/\text{Al} = 3,65$  und für V wird  $\text{C}/\text{Al} = 4,84$  gefunden. Aufgrund dieser starken Abweichungen bleibt sowohl die Zuordnung bislang ungeklärt, als auch die Frage offen, ob es sich bei dem erhaltenen kristallinen Material um die gewünschte Spezies gehandelt hat.

Aus einem weiteren Kristallisationsansatz unter ähnlichen Bedingungen konnten Kristalle erhalten werden (= Kristallisationsansatz A), deren Chromatogramme in Abb. 10.21 gezeigt werden. Im linken Bild sind die Chromatogramme einer frisch gelösten und einer bei 0 °C für 30 min gealterten Lösung zu sehen. Im rechten Bild ist das Ergebnis einer IC-ICP-MS-Kopplung mit Al- und C-Simultanbestimmung zu sehen. Es zeigt sich, dass in dieser Hauptspezies kaum Kohlenstoff nachweisbar ist. Der Gehalt an Kohlenstoff ist so gering, dass angenommen werden muss, dass es sich hierbei nicht um einen Al-

Tartronsäure-Komplex handelt. Eventuell ist unter den Kristallisationsbedingungen ein stabiles polymeres Aluminiumhydroxid entstanden. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die zu etwa der gleichen Retentionszeit eluierende Spezies X ein sinnvolles C/Al-Verhältnisse bildet.

Auch hier zeigt es sich, dass die bisherigen Ergebnisse des Einsatzes kristallisierter Al-Tartronsäure-Anionen bislang noch uneinheitlich sind. Aus den gewonnenen Erfahrungen mit den Al-Tartronsäure-Modellen und den Chromatogrammen aus den beiden Kristallisationsversuchen (Abb. 10.20 und 10.21) wird deutlich, dass die einzelnen Komplexe trotz einer langen Verweilzeit auf der Trennsäule anscheinend keine Speziesumwandlung erleben. Diese kinetische Inertheit bzw. eine große thermodynamische Stabilität sollte deren Einsatz als Standardmaterialien ermöglichen, sofern speziesreine Kristalle verfügbar sind.



**Abb. 10.21:** Links: Alterung einer frisch hergestellten Al-Tartronat-Spezieslösung aus den Kristallen ‚A‘ mit IC-ICP-AES-Kopplung. Rechts: Chromatogramme des gleichen gelösten Kristalls einer Aluminium- und Kohlenstoff-Simultanbestimmung mittels IC-ICP-MS-Kopplung.

## 11 Weitere Carbonsäuren als Liganden für $\text{Al}^{3+}$

In den Kapiteln 7 bis 10 wurden die chelatisierenden Eigenschaften von Citronen-, Äpfel- und Tartronsäure auf Aluminiumionen eingehend besprochen. Neben diesen drei Carbonsäuren gibt es weitere potentielle Komplexliganden für Aluminium. Aus diversen Gründen, die an der entsprechenden Stelle genannt werden, wird auf das Komplexierungsverhalten dieser Carbonsäuren nur kurz eingegangen. Zunächst folgt eine Übersicht der ausgewählten Carbonsäuren, wobei bereits an dieser Stelle strukturelle Zusammenhänge erwähnt werden. Im Anschluss daran werden verschiedene Beispielchromatogramme von Modelllösungen, bestehend aus Aluminiumionen und den jeweiligen Carbonsäuren, unter gleichen chromatographischen Bedingungen gezeigt.

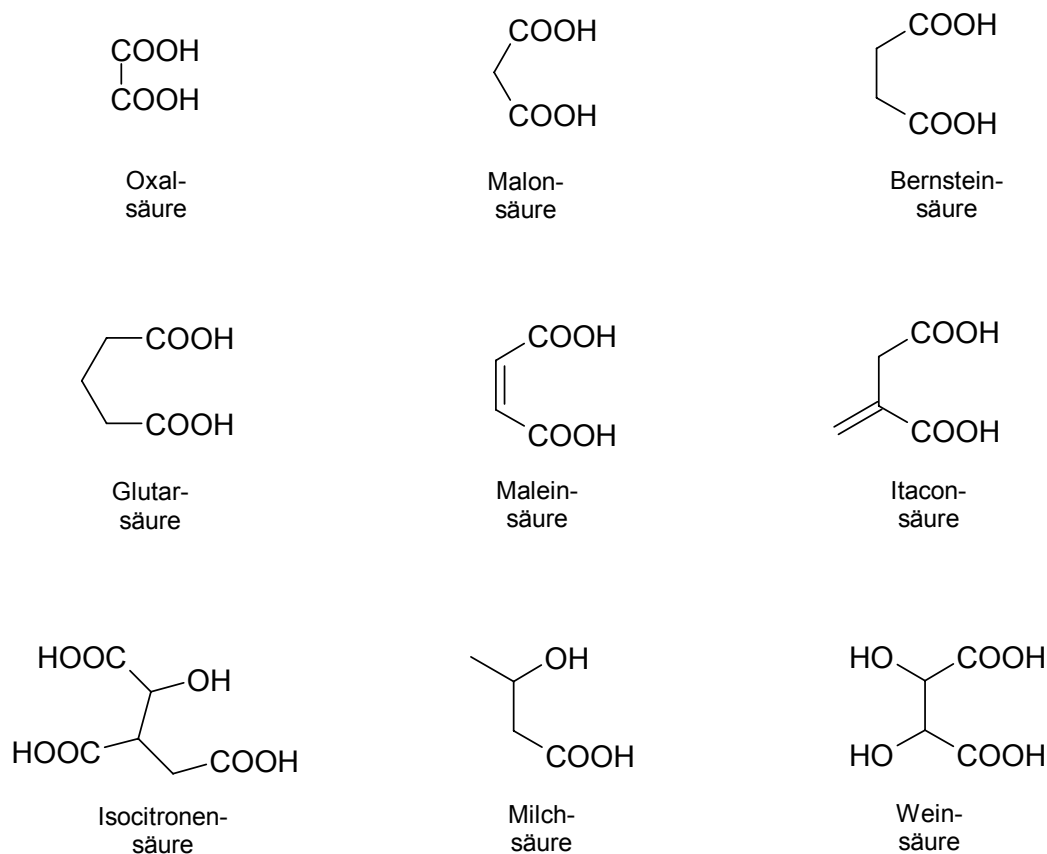
### 11.1 Strukturen und Einordnung der Carbonsäure-Liganden

Als eine wichtige Carbonsäure ist in erster Linie die Oxalsäure zu nennen, da auch sie stabile Komplexe mit Aluminium ausbilden kann. Die Oxalsäure ist von der homologen Reihe der Dicarbonsäuren der einfachste Komplexligand. Neben ihr interessieren auch die chelatisierenden Eigenschaften der längerkettigen Homologen. Während sich mit Aluminium und dem zweizähligen Liganden Oxalat ein 5-Ring ausbildet, entsteht bei Verwendung von Malonsäure bereits ein 6-Ring. Der sich eventuell ausbildende 8-Ring bei Glutarsäure als Chelatligand soll den Endpunkt dieser homologen Reihe bilden, da bereits hier aufgrund der Flexibilität des Ringes kaum noch von Chelateigenschaften gesprochen werden kann. In diesem Zusammenhang dürfen die Malein- und die Itaconsäure als ungesättigte Derivate der Bernsteinsäure aufgefasst werden. Durch den ungesättigten Charakter der beiden Liganden ist die freie Drehbarkeit an einem C-Atom bzw. an zwei C-Atomen aufgehoben, was dazu führen sollte, dass sich etwas starrere Strukturen ausbilden.

In Abb. 11.1 werden durch die vergleichende Darstellung der Ligandstrukturen gut die strukturellen Zusammenhänge deutlich. In der unteren Reihe der Abbildung sind drei Vertreter von Hydroxycarbonsäuren zu finden. Da die bisher in den Kapiteln 7 bis 10 beschriebenen drei Carbonsäuren Citronen-, Äpfel- und Tartronsäure ebenfalls zur Gruppe der Hydroxycarbonsäuren gehören, die vielfältige und stabile Komplexe zeigen, darf auch bei den Verbindungen Isocitronen-, Milch- und Weinsäure eine interessante Komplexchemie vermutet werden. An dieser Stelle sollte bereits erwähnt werden, dass die



drei Hydroxycarbonsäuren der Abb. 11.1 chiral sind. Neben der jeweiligen D- und L-Variante der drei Säuren weist Weinsäure zusätzlich noch eine *meso*-Form auf. Zur Wahrung der Übersichtlichkeit wurde auf die Darstellung dieser Isomere jedoch verzichtet.



**Abb. 11.1:** Strukturen der in diesem Kapitel untersuchten Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren als Chelatliganden für Aluminiumionen.

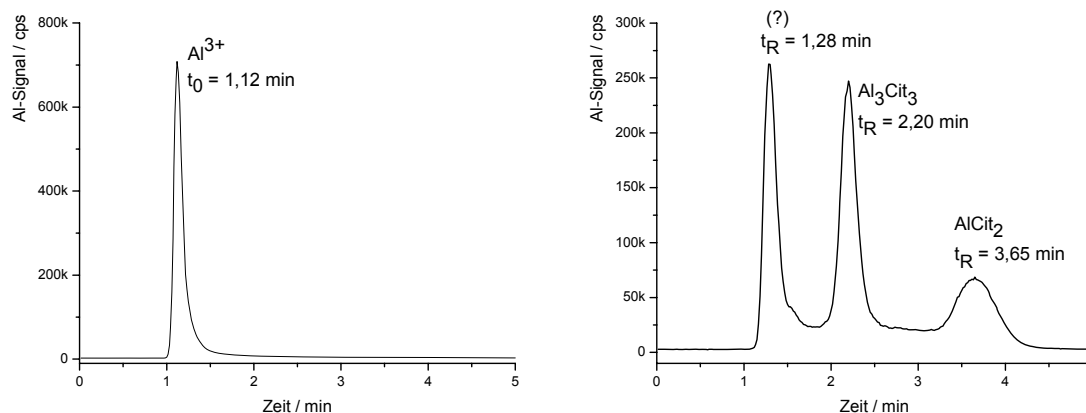
In Bezug auf die Al-Koordination der erwähnten Carbonsäuren sei auf drei Veröffentlichungen hingewiesen. In [119] sind die bis zum Jahre 1996 publizierten Kristallstrukturen von Al-Carbonsäure-Komplexen enthalten. Oxal-, Malon- und Milchsäure sind die Liganden, die in direktem Bezug zu diesem Kapitel stehen. Eine weitere Publikation des gleichen Jahres beschäftigt sich mit Stabilitätskonstanten von Aluminiumkomplexen mit diversen Liganden [120]. Zu Milch-, Äpfel-, Citronen- und Weinsäure finden sich log *K*-Werte zu verschiedenen Komplexeleichgewichten. Zusätzlich dazu sind auch Graphiken zur Speziesverteilung bei unterschiedlichem pH-Wert enthalten. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass viele dieser Stabilitätskonstanten aus potentiometrischen Messungen stammen, bei denen einige Annahmen gemacht werden müssen, die zu Fehlinterpretationen führen können. Zur Untermauerung dieses Hinweises sei auf das Al-Malat-System verwiesen, in dem das Al<sub>4</sub>Malat<sub>4</sub>-Speziesion eine

thermodynamische Hauptspezies stellt, dieses aber in den vorgestellten Komplexen und Stabilitätskurven der Publikation nicht auftritt (vgl. Kapitel 9). Weiterhin sei auf eine Veröffentlichung von *T. Kiss* et al. verwiesen, die sich mit der Speziation von Aluminiumionen mit kleinen Biomolekülen beschäftigt [121]. Unter anderem werden in dieser Veröffentlichung auch die komplexierenden Eigenschaften der Milch-, Äpfel-, Citronen- und Weinsäure besprochen. In Bezug auf Isocitrat als Ligand für Aluminiumionen sei eine Veröffentlichung von *M. Town* et al. genannt [122]. Über potentiometrische Titrationsexperimente werden Stabilitätskonstanten diverser Al-Isocitrat-Komplexe ermittelt und interpretiert. Weiterhin wird eine Speziesverteilungskurve für Al-Isocitrate über einen pH-Bereich von 2 bis 6 diskutiert. Das Fazit der Autoren ist, dass die Al-Isocitrat-Komplexe im Vergleich zu den Al-Citrat-Komplexen eine geringere thermodynamische Stabilität und eine schnellere Kinetik aufweisen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass in diesen Veröffentlichungen hauptsächlich mit den Methoden der Röntgenstrukturanalyse, mit potentiometrischen Titrationsexperimenten und mit der NMR-Spektroskopie die Speziesanalytik des Aluminiums durchgeführt wird. Der methodische Ansatz einer anionenchromatographischen Trennung ist in diesen Veröffentlichungen nicht zu finden.

## 11.2 Aluminium-Dicarbonsäure-Modelle

Die meist anionisch vorliegenden Aluminium-Carbonsäure-Spezies unterscheiden sich neben der Höhe ihrer Ladung und der Ionengröße auch in ihren thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften. Um zu einer vergleichenden Aussage bezüglich der Komplexierungseigenschaften der in Abb. 11.1 gezeigten neun Carbonsäuren zu gelangen, ist es daher notwendig, die Modelllösungen unter vergleichbaren chromatographischen Trennbedingungen zu untersuchen. Als Bezugspunkte für die auftretenden Retentionszeiten der Al-Carbonsäure-Komplexe sollen neben freien Aluminiumionen zur Markierung der Totzeit des Systems auch die Signale aus dem Al-Cit-Modell (1:10, pH 4) herangezogen werden. In Abb. 11.2 sind die Chromatogramme von  $\text{Al}^{3+}$  und eines Al-Cit-Modells wiedergegeben. Die gewählte Eluentkonzentration von 85 mmol/L liegt im oberen Konzentrationsbereich, was dazu führen kann, dass Komplexe mit geringer Ladung nahe der Totzeit eluieren. Neben diesem eventuell auftretenden Trennproblem führt diese Konzentration jedoch auch zu einer kurzen Verweilzeit auf der Trennsäule, was für wenig stabile bzw. labile Komplexe von erheblicher Bedeutung sein kann. Wie sich später zeigen

wird, ist die Stabilität mancher Komplexe so gering, dass es bei geringer konzentrierten Eluenten zu einem Zerfall der anionischen Spezies auf der Trennsäule kommt und damit keine sichere chromatographische Aussage erzielt werden kann.

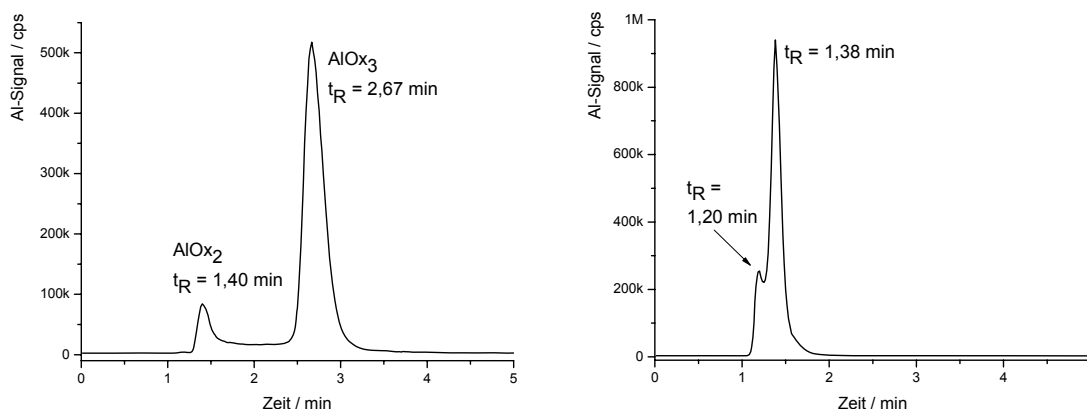


**Abb. 11.2:** Links: Chromatogramm einer  $\text{Al}^{3+}$ -haltigen Lösung ( $\beta(\text{Al}) = 10 \text{ mg/L}$ ) zur Bestimmung der Totzeit des Systems. Rechts: Chromatogramm eines Al-Citronensäure-Modells (1:10, pH 4,  $\beta(\text{Al}) = 10 \text{ mg/L}$ ). Beide Chromatogramme sind unter gleichen Elutionsbedingungen (85 mmol/L Ammoniumnitrat mit pH 4, Trennsäulentemperatur  $\approx 1^\circ\text{C}$ ) aufgenommen worden.

Zunächst soll das Chromatogramm eines Al-Oxalat-Modells gezeigt werden (Abb. 11.3 links). Unter den gewählten Trennbedingungen tritt ein Signal bei  $t_R = 2,67 \text{ min}$  auf, das die Hauptspezies stellt. Ein deutlich kleineres Signal ist bei  $t_R = 1,40 \text{ min}$  detektierbar, das bereits nahe an der Totzeit eluiert. Durch Arbeiten von *M. Busch* [7] und *O. Happel* [8] konnte gezeigt werden, dass es sich bei dem ersten Signal um das Speziesanion  $[\text{AlOx}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{1-}$ , bei dem zweiten um  $[\text{AlOx}_3]^{3-}$  handelt. Zwischen den beiden Spezies tritt ein Wanneneffekt auf, der auf einen Zerfall der  $\text{AlOx}_3$ -Spezies während der Trennung hindeutet. Experimente zur Ladungsbestimmung, der pH- und Ligandkonzentrationsabhängigkeit wurden bereits in den genannten Arbeiten durchgeführt, weshalb auf eine weitere Beschreibung dieses Modells an dieser Stelle verzichtet wird.

Als nächster Ligand in der homologen Reihe der Dicarbonsäuren wird in Abb. 11.3 rechts das Chromatogramm der Trennung eines Al-Malonat-Modells (1:10, pH 4) gezeigt. Neben einem kleinen Signal, das mit  $t_R = 1,20 \text{ min}$  nahe der Totzeit eluiert, wird der größte Anteil des im Modell enthaltenen Aluminiums in einem Signal mit  $t_R = 1,38$  gefunden. In Analogie zum Al-Oxalat-System darf vermutet werden, dass es sich hierbei möglicherweise um den Komplex  $[\text{AlMalonat}_3]^{3-}$  handelt. Als Grund für die deutlich geringere Retentionszeit bei gleicher Ionenladung kann das größere Volumen des Komplexanions genannt werden, das sich durch die drei zusätzlichen  $\text{CH}_2$ -Gruppen ergibt. Weitergehende Untersuchungen zu diesem Modell wurden bereits in [8] durchgeführt. Es

stellte sich heraus, dass sich bei Verringerung der Eluentkonzentration die Retentionszeit der Hauptspezies kaum ändert. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass der Komplex zu instabil ist und auf der Trennsäule zerfällt. Es konnte kein eindeutig anionischer Charakter dieser Spezies gefunden werden, weshalb die oben getroffene Vermutung, dass es sich um einen  $[\text{AlMalonat}_3]^{3-}$ -Komplex handelt, bislang unbewiesen bleibt.

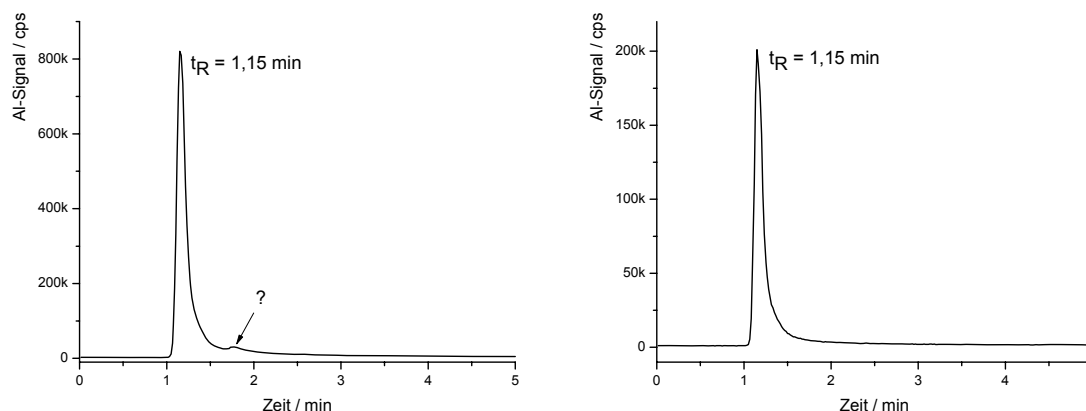


**Abb. 11.3:** Links: Chromatogramm eines Al-Oxalsäure-Modells (1:10, pH 4,  $\beta(\text{Al}) = 10 \text{ mg/L}$ ). Rechts: Chromatogramm eines Al-Malonsäure-Modells (1:10, pH 4,  $\beta(\text{Al}) = 10 \text{ mg/L}$ ). Gleiche Elutionsbedingungen wie in Abb. 11.2.

Das Al-Bernsteinsäure-System, das in Abb. 11.4 links zu sehen ist und das bereits von *M. Busch* ausgiebig untersucht wurde, zeigt als Hauptspezies ein Signal, das keine Retention aufweist. Daneben ist ein sehr kleines Signal sichtbar, das bei ca. 1,75 min seine Retentionszeit aufweist und über dessen Zusammensetzung bislang keine Informationen vorliegt. Die bei *M. Busch* durchgeführte pH- und Ligandkonzentrationsvariation zeigte keine eindeutig anionische Spezies. Unter Einbeziehung der Ergebnisse aus den untersuchten Al-Oxalat- und Al-Malonat-Modellen, darf für das Al-Succinat-Modell eine nochmals verringerte Komplexstabilität erwartet werden, da sich hier ausbildende 7-Ringe bereits eine hohe Flexibilität aufweisen. Das Al-Succinat-Modell wurde nochmals in [8] untersucht, wobei die von *M. Busch* getroffenen Aussagen bestätigt werden konnten. Aus diesem Grund wird auf ein weiteres Eingehen in dieser Arbeit verzichtet.

Mit der in dieser Arbeit aufgebauten Trennmethode wurde hier erstmals ein Al-Glutarsäure-Modell untersucht, dessen chromatographische Trennung in Abb. 11.4 rechts zu sehen ist. Auch hier zeigt sich nur ein Signal, das keine Retention aufweist. Ein solches Verhalten darf auch erwartet werden, da bereits Bernsteinsäure anscheinend nicht fähig ist, ein Komplexanion auszubilden, das ohne Komplexabbau die chromatographische Trennung übersteht. Der sich mit Glutarsäure eventuell ausbildende 8-Ring besitzt kaum noch einen Chelateffekt und darf mit einzähnigen Liganden wie Acetat verglichen werden.

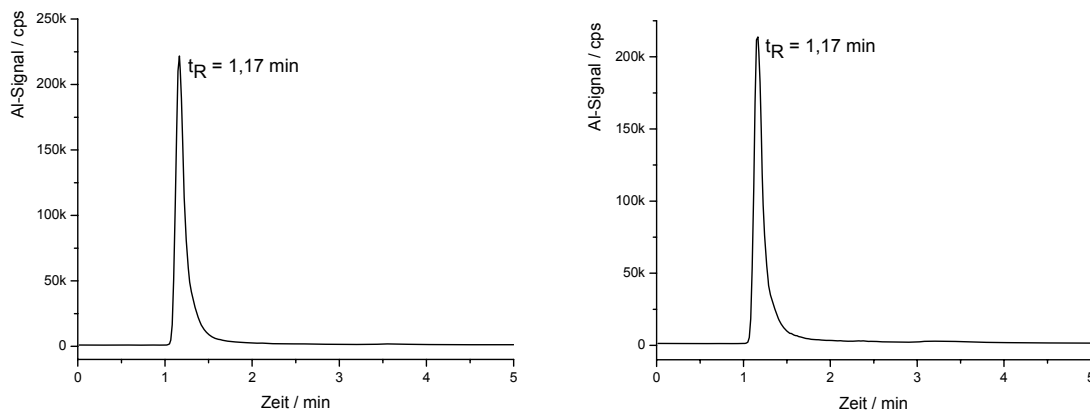
Da auch bei niedrigeren Eluentkonzentrationen keine anionischen Komplexe im Al-Glutarsäure-System gefunden werden konnten, wird auf eine weitere Untersuchung dieses Systems verzichtet.



**Abb. 11.4:** Links: Chromatogramm eines Al-Bernsteinsäure-Modells (1:10, pH 4,  $\beta(\text{Al}) = 10$  mg/L). Rechts: Chromatogramm eines Al-Glutarsäure-Modells (1:10, pH 4,  $\beta(\text{Al}) = 10$  mg/L). Gleiche Elutionsbedingungen wie in Abb. 11.2.

In Abb. 11.5 ist zum einen das Chromatogramm des Al-Maleinsäure-Systems (links) und zum andern das des Al-Itaconsäure-Systems (rechts) zu sehen. Analog zur Bernsteinsäure sollte sich bei den hier untersuchten Liganden ebenfalls ein 7-Ring ausbilden. Im Unterschied zum Al-Bernsteinsäure-Komplex könnte sich, aufgrund der vorhandenen Doppelbindung in beiden Säuren, die eingeschränkte Drehbarkeit konstruktiv auf die Komplexbildung auswirken. Aus den hier gezeigten Chromatogrammen wird allerdings ersichtlich, dass beide Modelle ein Hauptsignal zeigen, dass keine Retention aufweist ( $t_0 = 1,17$  min). Auch hier durchgeführte Experimente mit geringeren Eluentkonzentrationen zeigten bislang keine Retentionszunahme.

Zusammenfassend lässt sich für die betrachtete homologe Reihe der Dicarbonsäuren sagen, dass einzig Oxalsäure so stabile Komplexe bildet, dass sie mittels der hier verwendeten Methode getrennt und nachgewiesen werden können. Bei dem Al-Malonat-System wird eine Hauptspezies mit  $t_R = 1,38$  min gefunden, was auf einen anionischen Charakter hinweist. Da die Stabilität der im Komplex enthaltenen 6-Ringe im Vergleich mit dem Al-Oxalat-System deutlich verringert ist, ist es in diesem System jedoch nicht möglich, die Retentionszeit mit geringeren Eluentkonzentrationen zu erhöhen.



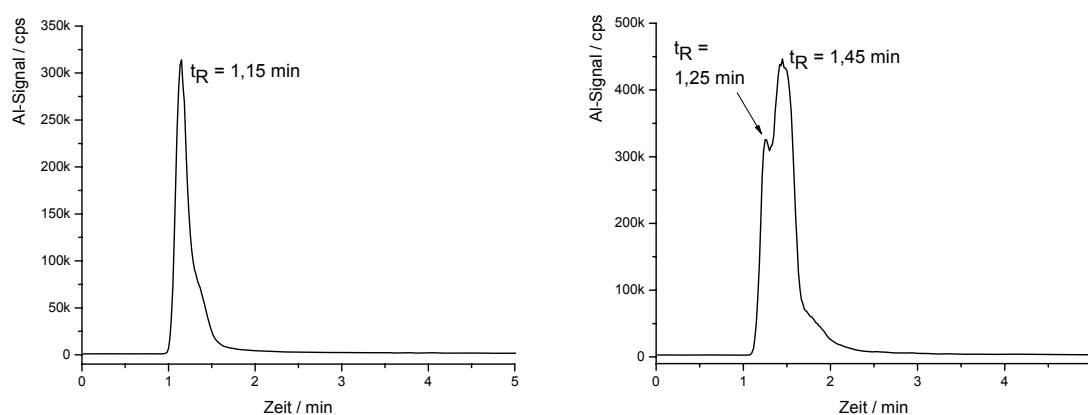
**Abb. 11.5:** Links: Chromatogramm eines Al-Maleinsäure-Modells (1:10, pH 4,  $\beta(\text{Al}) = 10$  mg/L). Rechts: Chromatogramm eines Al-Itaconsäure-Modells (1:10, pH 4,  $\beta(\text{Al}) = 10$  mg/L). Gleiche Elutionsbedingungen wie in Abb. 11.2.

### 11.3 Aluminium-Hydroxycarbonsäure-Modelle

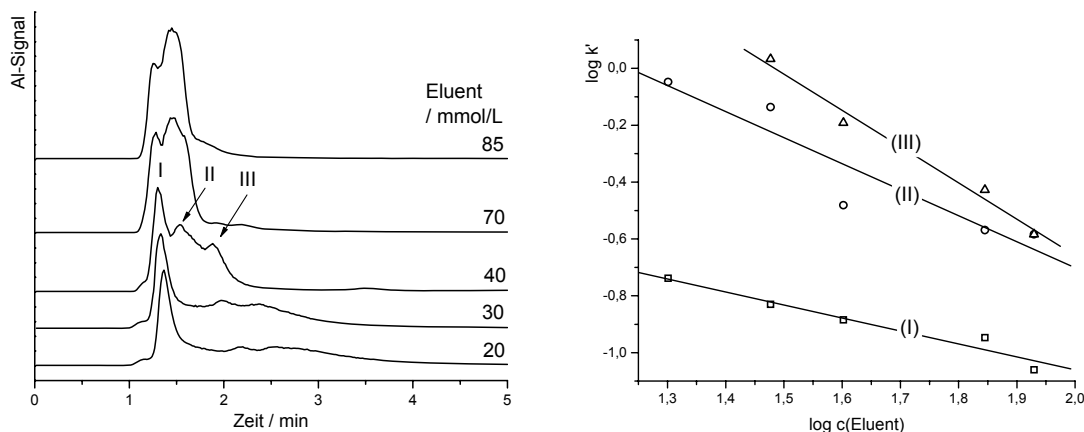
Milchsäure ist eine biologisch relevante Monocarbonsäure mit einer Hydroxygruppe. Durch ihre Konstitution kann sie mit Aluminiumionen 6-Ringe ausbilden. Diese unterscheiden sich von Al-Malonat-Komplexen durch die Substitution einer Carbonsäureeinheit mit einer Hydroxygruppe. Zusätzlich dazu muss die in der Milchsäure vorhandene Methylgruppe genannt werden, die sicherlich die Komplexbildungseigenschaften beeinflussen wird. Im Chromatogramm eines Al-Milchsäure-Modells (Abb. 11.6, links) wird eine Hauptspezies gefunden, die keine Retention zeigt. Dies deutet darauf hin, dass keine anionischen Komplexe vorliegen, oder diese so instabil sind, dass sie die Trennung nicht überstehen und auf der Säule zu freiem Ligand und Aluminiumkationen zerfallen. Auch bei niedrigen Eluentkonzentrationen können keine anionischen Komplexe im Chromatogramm gefunden werden. Anscheinend besitzt der sich eventuell ausbildende 6-Ring aus der Carboxylgruppe, der Hydroxygruppe und dem Aluminiumkation nicht genügend Stabilität, um mit der verwendeten Methode getrennt werden zu können. Im Vergleich mit den Ergebnissen aus dem Al-Malonat-Modell darf dies als durchaus realistisch eingeschätzt werden.

Auf das Komplexierungsverhalten gewöhnlicher Citronensäure wurde in Kapitel 7 ausführlich eingegangen. Darin konnte gezeigt werden, dass Citronensäure dazu befähigt ist, thermodynamisch stabile Komplexanionen auszubilden. Im Hinblick auf die kinetischen Eigenschaften konnten große Unterschiede in den Komplexumbaureaktionen der beiden Komplexanionen  $\text{AlCit}_2$  und  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  gefunden werden. Als Grund für die

herausragenden Komplexierungseigenschaften der Citronensäure dürfen die vier funktionellen Gruppen des Liganden genannt werden. Ist diese Argumentationsweise richtig, so sollte auch Isocitronensäure mit der gleichen Anzahl an funktionellen Gruppen, aber einer etwas anderen Konstitution, in der Lage sein, stabile Komplexanionen auszubilden. Im Gegensatz zur normalen Citronensäure ist Isocitronensäure ein chiraler Ligand. Es ist somit möglich, Aluminiumionen enantiomerenreine oder racemische Säure anzubieten. Als Konsequenz daraus sollten sich, ähnlich dem Al-Malat-System, auch unterschiedliche Komplexe ausbilden können. Da Isocitronensäure nur schwer zugänglich ist, stand als Ligand nur eine DL-Isocitronensäure (Fa. ARCOS) zur Untersuchung zur Verfügung. Experimente mit einer enantiomerenreinen Säure wurden daher nicht durchgeführt. Das besondere an Isocitronensäure ist, dass sie das gleiche Strukturelement besitzt, wie es auch in Citronen- und Äpfelsäure enthalten ist. Aus diesem Grund spricht zunächst nichts dagegen, z.B. einen analogen Al-Isocit<sub>2</sub>-Komplex aufzubauen, bei dem eine Carbonsäure ungebunden bleibt, woraus sich eine vergleichbare Ladung und ein vergleichbares Volumen ergeben sollte. In Abb. 11.6 rechts ist das Chromatogramm eines Al-DL-Isocitronensäure-Modells gezeigt. Im Vergleich mit dem Al-Cit-Modell aus Abb. 11.2 werden sofort Unterschiede deutlich: In diesem Modell eluiert das Al<sub>3</sub>Cit<sub>3</sub>-Anion bei  $t_R = 2,20$  min und das AlCit<sub>2</sub>-Anion bei  $t_R = 3,65$  min. Im Chromatogramm des Al-DL-Isocitrat-Modells wird jedoch ein Signal mit einer solch langen Retentionszeit nicht gefunden. Dies deutet darauf hin, dass das oben postulierte Al-Isocit<sub>2</sub>-Ion im Modell nicht enthalten sein wird. Auch die Existenz einer analogen Al<sub>3</sub>-Isocit<sub>3</sub>-Spezies bleibt fraglich. Im Modell werden zwei Signale bei  $t_R = 1,25$  min und bei  $t_R = 1,45$  min gefunden, wobei zur letztgenannten Retentionszeit die Hauptspezies eluiert.



**Abb. 11.6:** Links: Chromatogramm eines Al-Milchsäure-Modells (1:10, pH 4,  $\beta(\text{Al}) = 10$  mg/L). Rechts: Chromatogramm eines Al-DL-Isocitronensäure-Modells (1:10, pH 4,  $\beta(\text{Al}) = 10$  mg/L). Gleiche Elutionsbedingungen wie in Abb. 11.2.



**Abb. 11.7:** Links: Chromatogramme eines Al-DL-Isocitrat-Modells (1:10, pH 4) bei unterschiedlichen Eluentkonzentrationen ( $c(\text{Nitrat}) = 20 \text{ mmol/L}$  bis  $85 \text{ mmol/L}$ ). Rechts: Auftragung der Retentionsfaktoren gegen die Eluentkonzentration zur Ermittlung der Komplexladungen der drei anionischen Spezies.

Zur eingehenden Untersuchung des Al-DL-Isocitrat-Modells wurde die Eluentkonzentration in einem Bereich von  $20 \text{ mmol/L}$  bis  $85 \text{ mmol/L}$  variiert. Die Chromatogramme dieses Experimentes werden in Abb. 11.7 wiedergegeben. Drei anionische Komplexe können gefunden werden. Die beiden höhergeladenen Spezies II und III koeluieren bei Eluentkonzentrationen von  $85$  und  $70 \text{ mmol/L}$ . Bei einer Eluentkonzentration von  $40 \text{ mmol/L}$  sind sie deutlich voneinander trennbar. Da es sich anscheinend um instabile Komplexe handelt, die auf der Trennsäule einer Komplexabbaureaktion unterliegen, tritt mit abnehmender Eluentkonzentration leider auch eine starke Signalverbreiterung auf, die dazu führt, dass bei  $20 \text{ mmol/L}$  kein Signal mehr eindeutig zugeordnet werden kann. Im Gegensatz dazu zeigt Spezies I eine höhere Stabilität während der Trennung.

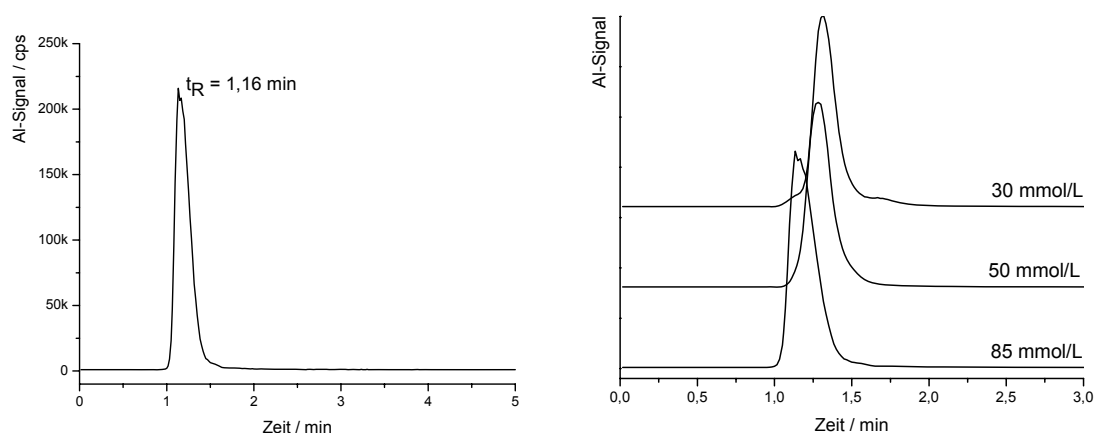
Aus den Chromatogrammen lässt sich mit einem Retentionsmodell der Ionenchromatographie die effektive Ladung der Komplexe ermitteln. Für Spezies I ergibt sich eine Ladung von  $(0,46-)$ . Durch einen Vergleich mit dem  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Ion, das eine Ladung von  $(1-)$  trägt und für das im Retentionsmodell  $(0,58-)$  gefunden wird, spricht einiges dafür, dass es sich bei Spezies I ebenfalls um einen mehrkernigen Al-DL-Isocitrat-Komplex handeln wird, der die Ladung  $(1-)$  trägt. Aufgrund des Komplexzerfalls der Spezies II und III auf der Trennsäule kann die Retentionszeit aus den aufgenommenen Chromatogrammen nur näherungsweise bestimmt werden.

Aus den hier erhaltenen Chromatogrammen geht hervor, dass bereits durch die geringfügige Änderung in der Konstitution des Citratliganden eine vollkommen andere



Komplexchemie hervorgeht. Weiterhin scheinen keine stabilen höhergeladenen Spezies in diesem Modell vorzuliegen, was es zusätzlich zum Al-Citrat-System unterscheidet.

Der letzte hier behandelte Carbonsäureligand ist die Weinsäure. Strukturell steht Weinsäure in enger Beziehung zur Äpfelsäure, da sie sich nur in einer Hydroxygruppe unterscheidet. Als Ursprungs-Dicarbonsäure stammen beide von der Bernsteinsäure ab. Eine vergleichende Gegenüberstellung der Komplexierungseigenschaften dieser drei Säuren scheint daher gerechtfertigt zu sein. Zunächst ist in Abb. 11.8 links das Chromatogramm eines Al-Weinsäure-Modells (1:10, pH 4) zu sehen.



**Abb. 11.8:** Links: Chromatogramm eines Al-L-Weinsäure-Modells (1:10, pH 4, Al = 10 mg/L). Gleiche Elutionsbedingungen wie in Abb. 11.2. Rechts: Chromatogramme des Al-Weinsäure-Modells bei unterschiedlichen Eluentkonzentrationen.

Aus der Retentionszeit des einzigen Signals geht hervor, dass keine Retention vorliegt. Unter diesen Trennbedingungen kann daher keine anionische Spezies gefunden werden. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Carbonsäuren lässt sich beim Al-Weinsäure-System jedoch durch die Erniedrigung der Eluentkonzentration eine geringe Retentionszunahme des Hauptsignals erreichen, ohne dass es zu merklichen Komplexabbaureaktionen kommt. In Abb. 11.8 rechts sind drei Chromatogramme bei Eluentkonzentrationen im Bereich von 85 mmol/L bis 30 mmol/L zu sehen. Die Retentionszeitzunahme ist selbst bei einer Eluentkonzentration von bei 30 mmol/L noch gering, es zeigt sich aber deutlich, dass kaum Aluminium im Bereich der Totzeit zu finden ist. Dies ist ein Zeichen für das Vorhandensein einer stabilen anionischen Komplexspezies.

An dieser Stelle soll eine kurze Gegenüberstellung der Speziesausbildung von Aluminiumionen mit Bernstein-, Äpfel- und Weinsäure erfolgen. Während für Bernsteinsäure kein eindeutig anionischer Komplex in der Arbeit von *M. Busch* und

*O. Happel* gefunden werden konnte, zeigt Äpfelsäure einen vielfältigen Speziesreichtum. Sowohl im Al-DL-Malat-, als auch im Al-L-Malat-Modell konnten vier anionische Spezies gefunden werden. Zusätzlich dazu gehen weitere Spezies aus dem Komplexzerfall des  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anions hervor. Ein Al-Weinsäure-Modell hingegen zeigt unter ähnlichen Bedingungen (1:10, pH 4) lediglich eine anionische Spezies. Auch hier bestätigt es sich, dass aus der Anzahl an funktionellen Gruppen nicht auf das Komplexierungsverhalten geschlossen werden darf.

Die bislang getroffenen Aussagen zum Al-Weinsäure-Modell gelten nur für den leicht sauren pH-Bereich. Es ist nicht auszuschließen, dass unter anderen Bedingungen neue Komplexspezies gefunden werden können. Zu beachten ist weiterhin, dass die bisherigen Modelllösungen mit enantiomerenreiner (natürlicher) L-Weinsäure hergestellt wurden. Die Auswirkung einer racemischen Mischung bzw. die Verwendung der *meso*-Weinsäure wurden bislang nicht mit der hier verwendeten Methode untersucht.

#### 11.4 Abschließender Überblick

Die in diesem Kapitel vorgestellten neun Carbonsäuren zeigen bei weitem nicht den Speziesreichtum der Al-Modelle mit Citronen-, Äpfel- und Tartronsäure. Neben dieser eher allgemeinen Aussage lässt sich aber auch aus den erhaltenen Retentionszeiten schließen, dass mit Ausnahme des  $\text{AlOx}_3$ -Anions wohl keine hochgeladenen anionischen Komplexe in den Modellen enthalten sind, die die Gleichgewichtsstörung auf der Trennsäule überstehen. In direktem Bezug dazu stehen auch Aussagen zur Stabilität und Inertheit der Komplexe. Es konnte gezeigt werden, dass durch eine Konzentrationserniedrigung des Eluenten die Verweilzeit auf der Trennsäule für manche Komplexe zu lange wird, und dass es zu merklichen Abbaureaktionen kommt.

Neben der Oxalsäure, deren Komplexierungseigenschaften von *M. Busch* bereits untersucht wurden, sind Isocitronensäure und Weinsäure interessante Liganden für Aluminiumionen, da sie neue Einblicke in die Komplexchemie des Aluminiums ermöglichen. Von besonderem Interesse ist die stabile anionische Spezies I im Al-DL-Isocitrat-Modell, die eventuell kristallisiert und anschließend röntgenographisch charakterisiert werden kann. Im Hinblick auf biologisch relevante Systeme erscheint eine nähere Untersuchung des Al-Weinsäure-Modells sicherlich nützlich, da diese Säure weit verbreitet und teilweise in hohen Konzentrationen in Pflanzen und Früchten vorkommt.

## **12 Gallium-, Eisen- und Chromionen als Alternativen zum Aluminium**

In den vorangegangenen Kapiteln sind ausschließlich Aluminium-Carbonsäure-Komplexe mittels der IC-ICP-AES-Kopplung untersucht worden. Dabei konnte gezeigt werden, dass der methodische Ansatz zur Charakterisierung von Modelllösungen und gelösten Spezieskristallen gleichermaßen geeignet ist. Eine wichtige Voraussetzung dabei ist die gemäßigte Zerfallskinetik der Aluminiumkomplexe, die in den meisten Fällen wesentlich länger als das verwendete chromatographische Zeitfenster ist. Nur bei wenigen Komplexionen in den Citronen-, Äpfel- und Tartronsäuremodellen ist ein deutlicher Zerfall auf der Trennsäule feststellbar (z.B. beim  $\text{AlCit}_2$ ).

In Kapitel 11 wurden weitere Carbonsäuren als Liganden zur Bildung von Aluminiumkomplexen vorgestellt. Es hat sich dabei gezeigt, dass es anscheinend nur bei Oxal-, Isocitronen- und Weinsäure zu einer stabilen Komplexbildung kommt.

Als Konsequenz einer systematischen Untersuchung der Leistungsfähigkeit der vorgestellten Methode ist es auch wichtig, neben der Variation der Liganden alternative Metallionen anzubieten. Aus verschiedenen Gründen, die im nächsten Teilabschnitt genauer besprochen werden, ist Gallium dabei an erster Stelle zu nennen. Zusätzlich dazu werden die Ionen des Eisens und Chroms untersucht, da auch sie mit Carbonsäuren oktaedrische Komplexe bilden können, die vergleichbar mit den vorgestellten Aluminiumverbindungen sind.

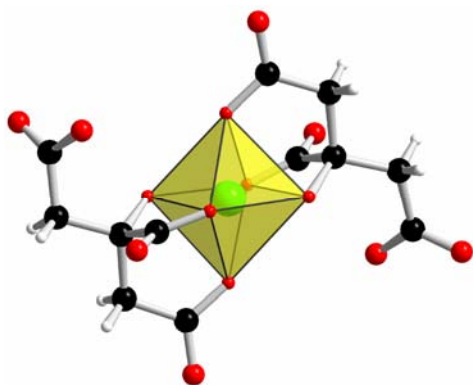
Es soll bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass die durchgeführten Experimente mit den Metall-Modelllösungen und die Experimente zur Kristallisation speziesreiner Komplexe nur als erste Einblicke in neue Speziessysteme angesehen werden dürfen. Jedoch wird im Laufe des Kapitels auch deutlich werden, dass anhand dieser erhaltenen Ergebnisse durchaus Vergleiche zum Aluminium-System durchgeführt werden können, die zur methodischen Festigung der Speziesanalytik mittels Ionenchromatographie und anschließender ICP-AES-Detektion beitragen.

### **12.1 Gallium-Carbonsäure-Komplexe**

Im Vergleich zu Aluminium darf der Einfluss von Galliumverbindungen als gesteinsbildende Mineralien in der Erdkruste als unbedeutend eingestuft werden. Werden an Aluminium ca. 8% in der Erdkruste gefunden, so sind es für Gallium nur ca. 0,0015%.

Im Gegensatz zum monoisotopischen Aluminium werden für Gallium die zwei natürlichen Isotope  $^{69}\text{Ga}$  (60,1%) und  $^{71}\text{Ga}$  (39,9%) gefunden. Zusätzlich dazu sind einige künstlich hergestellte Isotope von Interesse, wie z.B. das  $^{67}\text{Ga}$  mit einer Halbwertszeit von 78,3 h, das in der Medizin Verwendung findet. Das radioaktive  $^{67}\text{Ga}$ -Isotop wird als Gallium-Citrat-Lösung für medizinische Untersuchungen in die Blutbahn gebracht. Es verbindet sich mit dem Transferrin und den Leucocyten, wodurch es zur Lokalisierung von Entzündungsherden und zum Auffinden von Tumoren dienlich ist. Es herrscht dabei immer noch Unklarheit, in welcher Speziesform sich das injizierte Gallium befindet. In einer älteren Veröffentlichung zur Herstellung einer Gallium-Citrat-Injektionslösung werden im entscheidenden Schritt auf einem Ionenaustauscher (*Dowex 50 Harz*) Galliumionen mit Natriumcitratlösung bei pH 3 eluiert [123]. Ein folgendes Geiger-Müller-Zählrohr dient zur Quantifizierung der  $^{67}\text{Ga}$ -Menge. Die vorgestellte Methode hat den Vorteil einer Abtrennung aller ungewollten Anionen, zeigt aber auch, dass das entstehende Produktgemisch undefiniert bleibt. Daneben ist Gallium auch für die Herstellung von Halbleitern von Bedeutung (Leuchtdioden).

Die Speziesanalytik von Gallium-Carbonsäure-Komplexen erscheint aus vielerlei Hinsicht interessant. Aus chemischen Gesichtspunkten ist zunächst die Nähe zum Aluminium zu nennen: Es befindet sich in der dritten Hauptgruppe direkt unter dem Aluminium. Aus diesem Grund dürfen gewisse chemische Ähnlichkeiten erwartet werden (z.B. Ionenradius). Im Hinblick auf die Komplexierungseigenschaften ist es in den vergangenen Jahren gelungen, einen Gallium-Citrat-Komplex herzustellen, der analog zur  $\text{AlCit}_2$ -Spezies aufgebaut ist (Abb. 12.1). Bereits zwei Jahre vor der Publikation des  $\text{AlCit}_2$ -Komplexes aus alkalischer Lösung ist es 1997 *P. O'Brien et al.* gelungen, den Komplex  $(\text{NH}_4)_3[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  zu synthetisieren und kristallographisch zu charakterisieren [124]. Die Verbindung ist in Wasser aus Galliumnitrat, Citronensäure und Ammoniaklösung bei pH 9 zugänglich. Interessanterweise wurden in der Kristallrechnung protonierte Carbonsäuregruppen gefunden, die dem Komplex die Ladung (3–) geben. Dies ist verwunderlich, da in der analogen Aluminiumverbindung, die ebenfalls aus alkalischer Lösung zugänglich ist, ein vollständig deprotonierter Komplex mit Ladung (5–) erhalten wurde. Aufbauend auf diese Publikation veröffentlichten *Salifoglou et al.* 2001 weitere Kristallvarianten, die das gleiche Komplexanion mit unterschiedlichen Kationen im Kristallverband enthalten [30].



**Abb. 12.1:** Analog aufgebautes GaCit<sub>2</sub>- und AlCit<sub>2</sub>-Komplexanion. Unterschiedlich sind bei den Verbindungen im festen Zustand die Protonierungsgrade der Komplexanionen, die aus alkalischer Lösung erhalten werden: Die Galliumverbindung hat eine Ladung von (3–), die Aluminiumverbindung eine von (5–).

Es handelt sich hierbei um die Komplexverbindung  $(\text{NH}_4)_5[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , die aus einer Mutterlauge mit pH 8 zugänglich ist und um die Variante  $(\text{NH}_4)_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , die aus einer Mutterlauge mit pH 4,5 erhalten werden kann. Wird zum Einstellen des pH-Wertes Kalilauge verwendet, so kristallisiert die Verbindung in folgender Stöchiometrie:  $\text{K}_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Als wichtiger Punkt muss erwähnt werden, dass es in dieser Publikation gelungen ist, zu jeder dieser drei Gallium-Varianten auch die entsprechende Aluminium-Variante herzustellen, unter Beibehaltung der gleichen Kristallisationsbedingungen (pH-Wert). Aus der Fülle der Strukturdaten wird ein eingehender Vergleich möglich, bei dem deutlich wird, dass sich in diesen MCit<sub>2</sub>-Komplexen die beiden Ionen  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{Ga}^{3+}$  gleichwertig verhalten. An dieser Stelle sei nochmals auf das Problem der Komplexladung von (3–) der GaCit<sub>2</sub>-Spezies in der Erstveröffentlichung hingewiesen. Es bleibt zweifelhaft, ob aus einer Mutterlauge mit pH 9 eine protonierte Carbonsäure kristallisieren kann. Dieses Ergebnis steht zudem im Dissens zu der Publikation von *Salifoglou*. Als Argument für eine Ladung von (3–) muss jedoch auch angeführt werden, dass sie im Vergleich mit einer Ladung von (5–) für das Komplexanion günstiger sein wird. Neben der Kristallstrukturbestimmung wurden verschiedene NMR-Experimente im Festkörper und gelöst in  $\text{D}_2\text{O}$  von *Salifoglou* et al. durchgeführt. Ein Hauptinteresse lag in der Ermittlung von Gemeinsamkeiten und Unterschieden zwischen dem Al- und dem Ga-Citrat-System. In diesem Zusammenhang wurde auch der zeitliche Komplexumbau der Spezies nach dem Lösen mittels wiederholten NMR-Experimenten durchgeführt. Von den Autoren der Erstpublikation des GaCit<sub>2</sub>-Komplexes wurden unabhängig davon im gleichen Jahr 2001 vergleichbare NMR-Experimente veröffentlicht [125].

In Bezug auf die Kristallisation eines analogen  $\text{Ga}_3\text{Cit}_3$ -Komplexes wurden bereits bei *Salifoglou* et. al. Versuche unternommen. Es wurden jedoch unter den Bedingungen der

Kristallisation des  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Komplexes bislang nur Kristalle der  $\text{GaCit}_2$ -Verbindung in geringeren Ausbeuten erhalten. Die Frage der Kristallisierbarkeit bzw. dem Vorhandensein eines  $\text{Ga}_3\text{Cit}_3$ -Komplexanions in Lösung ist von großer Wichtigkeit, da sich u.a. hier entscheidet, ob die beiden Metallkationen tatsächlich eine äquivalente Komplexchemie aufweisen. Da die Unterschiede in der thermodynamischen Stabilität zwischen den Komplexanionen  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  und  $\text{AlCit}_2$  sehr groß sind, ist es von Interesse zu erfahren, ob auch im Galliumsystem ein analoger trinuclearer Komplex vorliegt, der um Größenordnungen stabiler sein sollte.

Zur Lösung dieser Frage sind bislang hauptsächlich NMR-Untersuchungen durchgeführt worden. Ein weiterer wichtiger Ansatz stellt der Einsatz der EXAFS-Technik da, die es erlaubt, die nähere chemische Umgebung der Metallionen im festen Zustand und in Lösung unter Einbeziehung von vorhandenen kristallographischen Daten zu untersuchen. Von *P. Persson et al.* wurden in einer Publikation von 2005 vergleichende Untersuchungen zwischen Aluminium- und Gallium-Citraten mittels der EXAFS-Technik und mittels der FT-IR-Spektroskopie durchgeführt [126]. Da es bislang keine Kristallstruktur des postulierten  $\text{Ga}_3\text{Cit}_3$ -Komplexes gibt, wurden die erhaltenen Daten der EXAFS-Messungen mit den Kristalldaten der  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Bestimmung verglichen. Als Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen darf angenommen werden, dass in Lösung ein  $\text{Ga}_3\text{Cit}_3$ -Komplex existent ist, dieser aber im Gegensatz zur Aluminium-Variante über eine sehr schnelle Austauschkinetik verfügt.

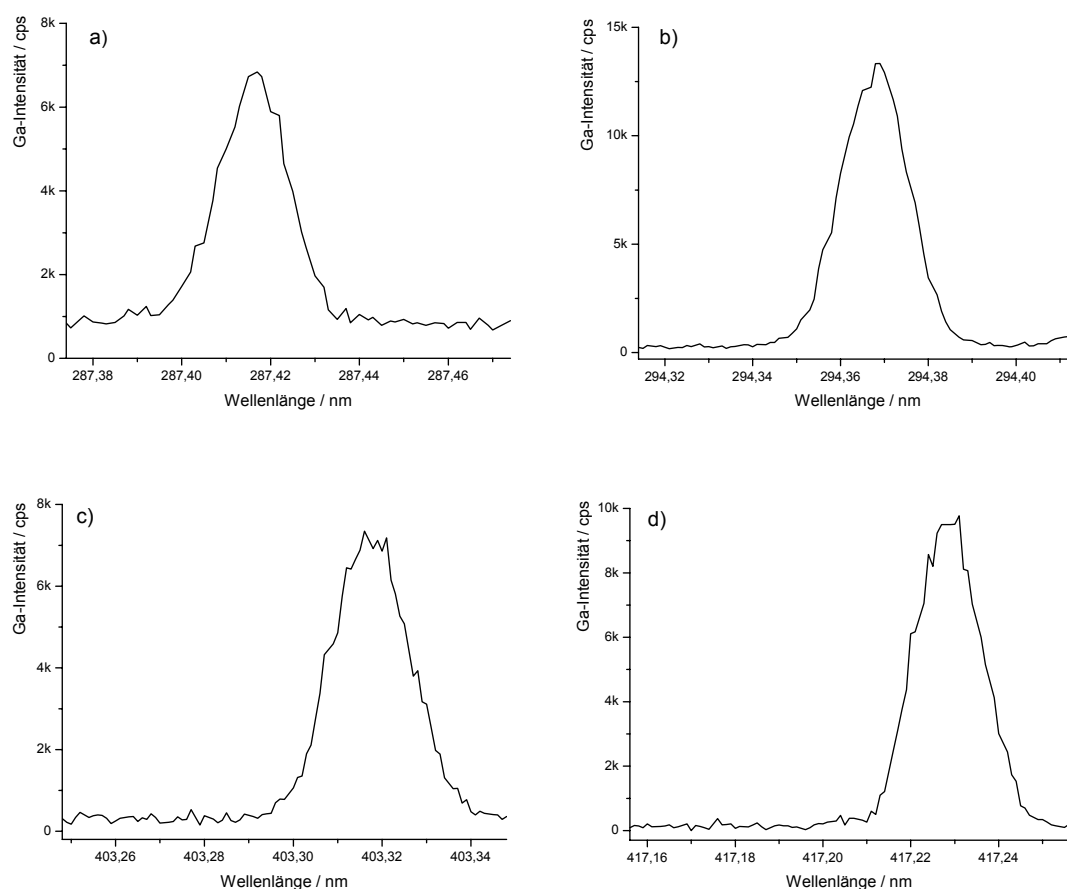
Anhand der hier vorgestellten Publikationsergebnisse stellt sich die Frage, ob es nicht auch mit der IC-ICP-AES-Methode möglich ist, vorhandene Galliumspezies zu trennen und nachzuweisen.

### **Zur Wahl der experimentellen Parameter**

Um zu einem möglichst hohen Grad an Vergleichbarkeit zwischen dem Al- und dem Ga-System zu gelangen, erscheint es zweckmäßig, die etablierte Trennmethode zunächst ohne Veränderung auf das neue Speziessystem zu übertragen. Als weiterer Vorteil der Nutzung des gleichen experimentellen Aufbaus für unbekannte Speziessysteme darf angeführt werden, dass es auf diese Weise jederzeit möglich ist, mittels definierter Aluminium-Spezies die Leistungsfähigkeit des Trennsystems zu prüfen. Da die Galliumkomplexe auf der Trennsäule eine schnelle Austauschkinetik zeigen, wird bei diesen Experimenten nur mit einer gekühlten Trennsäule (ca. 2 °C) gearbeitet.

Einzig das ICP-AES als elementselektiver Detektor muss auf eine Gallium-Emissionslinie eingestellt werden. In Abb. 12.2 sind vier Spektren einer galliumhaltigen Lösung mit

100 mg/L zu sehen. Es handelt sich um die Emissionslinien bei a) 287,424 nm, b) 294,364 nm, c) 403,298 nm und d) 417,206 nm. Da die Linie bei b) die höchste Empfindlichkeit bei einem niedrigen Untergrundsignal besitzt, wurden alle folgenden Messungen bei dieser Wellenlänge durchgeführt. Im Vergleich der hier erhaltenen Galliumlinien mit den Emissionslinien des Aluminiums bei 167,08 nm und 176,640 nm wird eine starke Empfindlichkeitseinbuße deutlich. Um diese Detektorschwäche etwas auszugleichen, wurden die Modelllösungen mit einem Galliumgehalt von 50 mg/L hergestellt. Die übrigen Parameter des ICP-AES-Detektors (Detektionshöhe, Plasmaleistung) blieben unverändert und sind in Kapitel 6 zu finden.

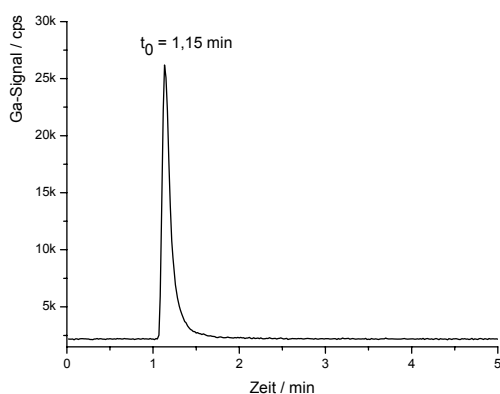


**Abb. 12.2:** Vier Spektren empfindlicher Emissionslinien des Galliums mit dem ICP-AES-Detektor. Die Emissionslinie bei b) zeigt die beste Empfindlichkeit und ein niedriges Untergrundsignal, weshalb diese Linie zur transienten Datenaufnahme verwendet wurde.

### Bestimmung der Totzeit mit $\text{Ga}^{3+}$ -Ionen

Auch für Gallium-Spezierungen ist eine Grundvoraussetzung zur Speziesanalytik ein geeignetes Trennsäulenmaterial. Dabei darf angenommen werden, dass die Auswahlkriterien zur Aluminium-Speziesanalytik auch auf die hier untersuchten Gallium-, Eisen- und Chromionen übertragen werden dürfen. Als ein wichtiges

Entscheidungskriterium zur Wahl eines Trennsäulenmaterials ist seine Neutralität in Bezug auf freie Metallkationen zu nennen. Damit ist gemeint, dass auf der stationären Phase keine negativen Austauscherguppen vorhanden sein dürfen, da sie befähigt sind, starke ionische Wechselwirkungen mit den Metallkationen einzugehen. Dies könnte neben dem Anreichern von Metallkationen auf der Austauschersäule auch ein aktives Eingreifen in die Stabilität von Komplexen zur Folge haben. Des Weiteren sollte aufgrund der Oxophilie der ausgewählten Metallkationen darauf verzichtet werden, sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen auf dem Trägermaterial zu binden.



**Abb. 12.3:** Chromatogramm zur Ermittlung der Totzeit des Trennsystems mittels freien Galliumionen ( $\beta(\text{Ga}) = 50 \text{ mg/L}$  in 0,7%iger  $\text{HNO}_3$ ). Elutionsbedingungen: 90 mmol/L Nitrat mit pH 4. Freie Gallium- und Aluminiumkationen zeigen ein vergleichbares Verhalten auf der Trennsäule, wobei auch die gleiche Totzeit gefunden wird.

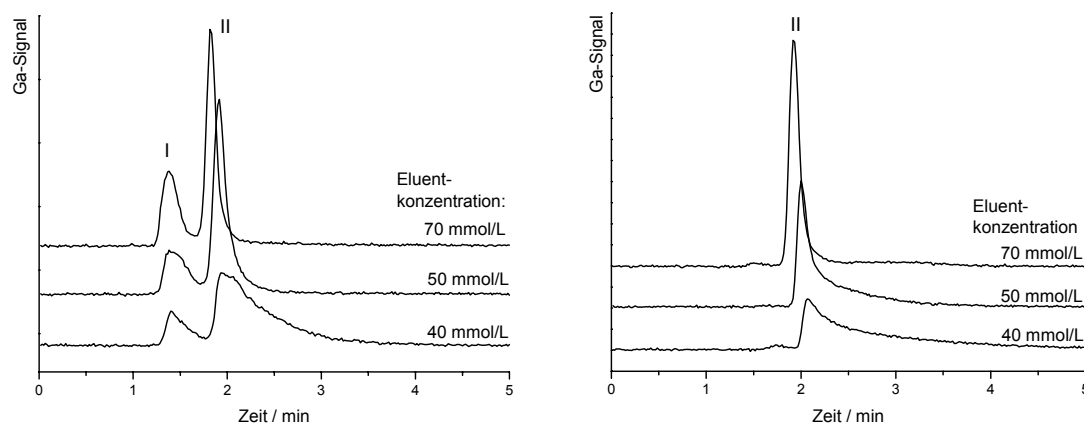
In Abb. 12.3 ist das Chromatogramm einer  $\text{Ga}^{3+}$ -haltigen Probe zu sehen, aus dem ein vergleichbares Verhalten wie für  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen entnommen werden kann. Das kaum vorhandene Tailing des Signals zeigt, dass für  $\text{Ga}^{3+}$ -Ionen keine Retention bei der gewählten Trennsäule (*Phenomenex StarIon A300*) gefunden wird und dass die Totzeit dieses Systems mit der des Aluminium-Systems übereinstimmt.

### Versuche zur Ermittlung der Stabilität der Ga-Komplexe auf der Trennsäule

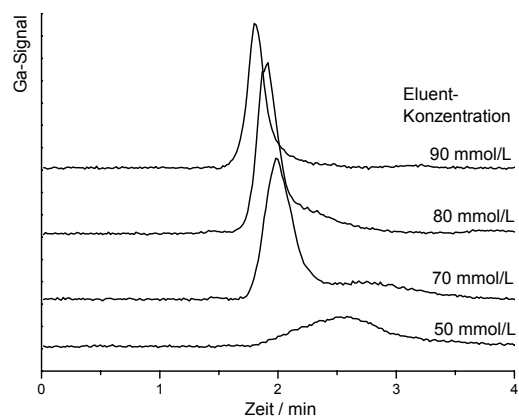
Um zu ersten Einblicken in das Ga-Cit-System zu gelangen, wurden, analog zum Al-Cit-System, Modelllösungen mit unterschiedlichen pH-Werten hergestellt. In den Abb. 12.4 und 12.5 sind die Chromatogramme von drei Ga-Cit-Modellen (1:10) mit den pH-Werten 2,3, 3 und 4 unter verschiedenen Elutionsbedingungen zu sehen. Im Modell mit pH 2,3 werden zwei Signale sichtbar; das Signal I befindet sich nahe der Totzeit, Signal II, welches den Hauptgehalt des Galliums bindet, zeigt deutlich Retention. Eine geringfügige Erhöhung des pH-Wertes der Modelllösung hat zur Folge, dass praktisch kein Signal I gefunden werden kann. Anscheinend wird nun das gesamte Gallium in der zweiten Spezies gebunden. Wenn es sich bei der Spezies II um einen anionischen Komplex handelt, so sollte es bei einer Verringerung der Eluentkonzentration möglich sein, seine Retentionszeit zu erhöhen. Für geringer konzentrierte Eluenten kann eine leichte Retentionszeitzunahme



für die betrachteten Modelllösungen festgestellt werden. Jedoch wird aus den Chromatogrammen auch deutlich, dass mit abnehmender Eluentkonzentration eine starke Signaldepression eintritt und die bei 70 mmol/L Nitrateluent noch gaußförmigen Signale ein zunehmendes Tailing zeigen. Mittels eines einfachen Zerfalls zu freien  $\text{Ga}^{3+}$ -Ionen kann dieser Befund nicht erklärt werden, da sich in einem solchen Fall eher ein Wanneneffekt, wie er auch beim Komplexzerfall der  $\text{AlCit}_2$ -Spezies auf der Trennsäule beobachtet werden kann, ausbilden müsste. Bereits an dieser Stelle werden Unterschiede zum Aluminium-System deutlich, da ein solch ausgeprägter Effekt dort nicht beobachtet wird. In den Chromatogrammen der Abb. 12.5 wird aus diesem Grund der Versuch unternommen, die Elutionsbedingungen dem Modell anzupassen. Trotz gleicher pH-Werte findet eine starke Signalverbreiterung statt, die eine Speziesanalytik bei solchen Eluentkonzentrationen verhindert.



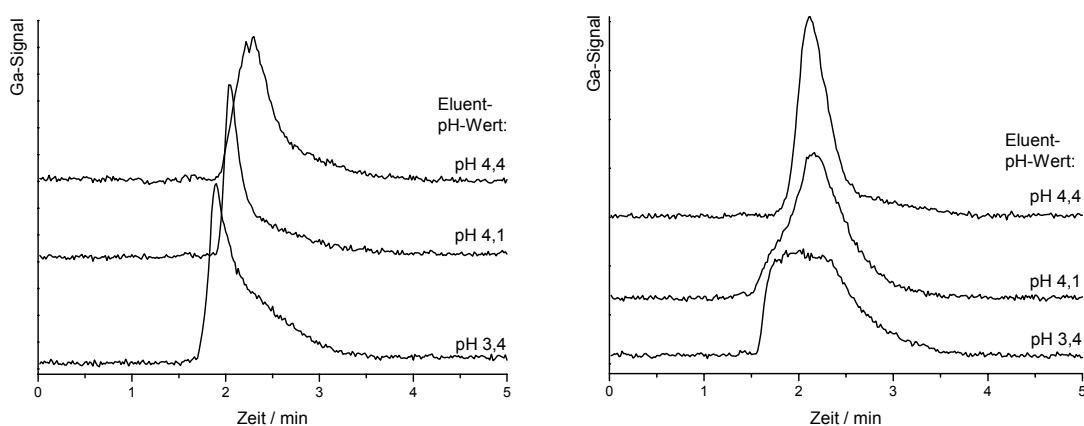
**Abb. 12.4:** Links: Chromatogramme einer Ga-Citrat-Modelllösung (1:10, pH 2,3 bei einem Eluent-pH von 4,4). Rechts: Chromatogramme einer Ga-Citrat-Modelllösung (1:10, pH 3 bei einem Eluent-pH von 4,4).



**Abb. 12.5:** Chromatogramme einer Ga-Citrat-Modelllösung (1:10, pH 4 bei einem Eluent-pH von 4,1).

### Einfluss des Eluent-pH-Wertes auf die chromatographische Trennung

Neben der Elutionsstärke kann auch der pH-Wert des Eluenten Einfluss auf das Speziesbild des Chromatogramms haben. Es ist beispielsweise nicht möglich, im Al-Cit-Modell (1:10, pH 4) die Spezies  $\text{AlCit}_2$  mit Eluenten des pH-Wertes 3 zu untersuchen. Unter diesen sauren Bedingungen vollführt sich der Komplexabbau auf der Trennsäule praktisch quantitativ. Es muss daher angenommen werden, dass das Galliumsystem in ähnlicher Weise auf ungünstige pH-Bedingungen reagiert. In Abb. 12.6 wurden zwei Modelllösungen (1:10, pH 3,5 und 8) für entsprechende Experimente unter drei verschiedenen Eluent-pH-Werten chromatographisch untersucht.



**Abb. 12.6:** Einfluss des Eluent-pH-Wertes auf das Retentionsverhalten und das Speziesbild von Ga-Cit-Modellen. Links: Chromatogramme einer Gallium-Citrat-Modelllösung (1:10, pH 3,5). Rechts: Chromatogramme einer Gallium-Citrat-Modelllösung (1:10, pH 8). Eluentkonzentration in beiden Abbildungen: 70 mmol/L.

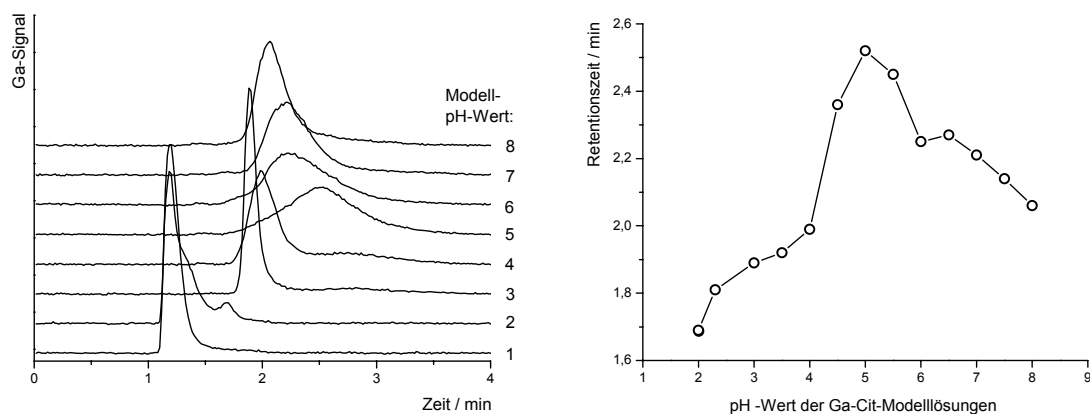
Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich – im Vergleich mit den Experimenten zur Eluentkonzentration – deutlich besser interpretieren: In beiden Modellen wird sichtbar, dass mit zunehmender Protonenkonzentration der Komplexabbau auf der Trennsäule stärker wird und Gallium bei kürzeren Retentionszeiten gefunden werden kann. Es handelt sich hierbei aber anscheinend nicht um kationisches Gallium, da zur Totzeit kein Gallium detektiert werden kann. Das auftretende neue Signal kann von diesem Zeitbereich eindeutig abgegrenzt werden. Obwohl der variierte pH-Bereich des Eluenten nur eine Einheit umfasst, können bereits für beide Modelle drastische Auswirkungen im Speziesbild festgestellt werden.

Als Ergebnis dieser Experimente kann festgehalten werden, dass sich das Ga-Cit-System anscheinend leicht durch äußere Einflussgrößen beeinflussen lässt. Als Beispiele seien die

Experimente zur Eluentkonzentration und zum Eluent-pH-Wert genannt. Daraus ergeben sich neue Randbedingungen, die die Verwendbarkeit der hier vorgestellten Methode zur Gallium-Speziesanalytik stark einschränken. Um die Chromatogramme verschiedener Modelllösungen interpretieren zu dürfen, ist es daher notwendig, die Messungen bei einer einheitlichen Eluentkonzentration durchzuführen. In den bisherigen Experimenten hat sich gezeigt, dass eine Eluentkonzentration von 70 mmol/L noch zu brauchbaren Signalformen geführt hat. Weiterhin sollte der Eluent-pH nicht unter 4 liegen. Aufgrund dieser Einschränkungen wird aber eine Ladungsbestimmung durch Eluentvariation verhindert.

### **Einfluss des pH-Wertes der Modelllösung auf die gefundenen Speziessignale**

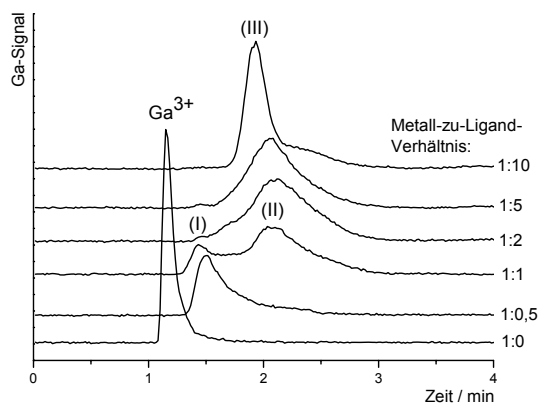
Trotz der oben getroffenen Einschränkungen können Untersuchungen an Modellsystemen mit unterschiedlichen pH-Werten unter Verwendung identischer Elutionsbedingungen durchgeführt werden. In Abb. 12.7 links sind Chromatogramme von Ga-Cit-Modellen (1:10) mit unterschiedlichen Modell-pH-Werten enthalten. In den Chromatogrammen der Modelle mit pH 1 und 2 wird das meiste Gallium in einem Signal gefunden, dass im Bereich der Totzeit auftritt. Es wird sich hierbei um  $\text{Ga}^{3+}$ -Ionen, um ungeladene oder um nur locker gebundene anionische Ga-Cit-Komplexe mit geringer Ladung handeln. Zusätzlich zum Hauptsignal tritt bereits im Modell mit pH 2 bei  $t_R \approx 1,7$  min ein kleines Signal einer wahrscheinlich anionischen Spezies auf. Wird die Modelllösung auf pH 3 eingestellt, so wird ein vollkommen anderes Speziesbild gefunden. Im Chromatogramm kann nur eine Spezies bei  $t_R \approx 1,9$  min gefunden werden, die als schmales GAUßförmiges Signal detektiert werden kann. Das Erhöhen auf pH 4 führt zu einer leichten Retentionszeitzunahme und zu einer starken Verbreiterung des Signals. Als allgemeiner Trend dieser pH-Reihe kann gefunden werden, dass die Retentionszeit und die Signalbreite beim Modell-pH 5 maximal werden. Bei höheren pH-Werten treten wieder eine Retentionszeitverkürzung des detektierten Signals und eine leichte Verringerung der Signalbreite auf. Werden die Retentionszeiten der Signale der unterschiedlichen Modelle gegen den Modell-pH-Wert aufgetragen, so ergibt sich die in Abb. 12.7 rechts gezeigte Abhängigkeit. Zusätzlich zu den besprochenen Chromatogrammen sind in der Graphik weitere Daten von nicht gezeigten Messungen von Modellen mit Zwischen-pH-Werten enthalten. Die kontinuierlichen Retentionszeitveränderungen im Bereich von pH 3 bis 8 und das Fehlen mehrerer Speziessignale machen eine Interpretation sehr schwierig.



**Abb. 12.7:** Links: Chromatogramme von Ga-Citrat-Modellösungen (1:10) mit pH-Werten im Bereich zwischen 1 und 8 (Elutionsbedingungen: 70 mmol/L Nitrat mit pH 4,1). Rechts: Auftragung der Retentionszeiten des Gallium-Signals gegen den pH-Wert der Modelllösung.

### Variation der Ligandkonzentration

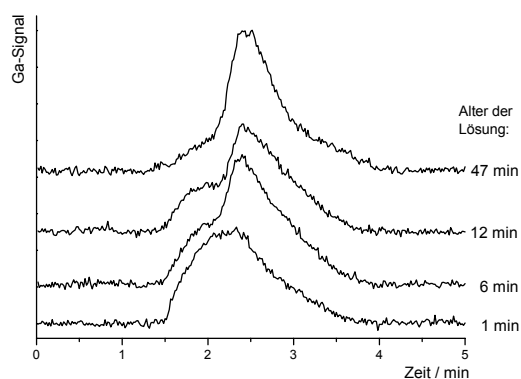
In vergleichbarer Weise lassen sich auch Trends in der Speziesausbildung an Modellsystemen mit unterschiedlichen Metall-zu-Ligand-Konzentrationen untersuchen. Zu diesem Zweck wurden Modelllösungen mit unterschiedlichen Ligandkonzentrationen, aber gleichem pH-Wert unter gleichen Elutionsbedingungen chromatographisch getrennt. In Abb. 12.8 ist das Ergebnis dieser Trennungen zu sehen. Ausgehend von einer ligandfreien  $\text{Ga}^{3+}$ -Lösung, die zur Totzeit eluiert, bewirkt bereits die Zugabe von 0,5 eq Citrat, dass kein Gallium im Bereich der Totzeit gefunden werden kann. Die gebildete Spezies I eluiert als verbreitertes Signal bei  $t_R \approx 1,5$  min. Bei einem Mischungsverhältnis von Ga:Cit von 1:1 wird ein zusätzliches Signal II erhalten. Signal I weist wieder eine Retentionszeit von 1,5 min auf, Signal II eine von  $t_R = 2,1$  min. Der zwischen den beiden Signalen auftretende Wanneneffekt kann sich aus den stark verbreiterten GAUßsignalen, oder als Folge eines Komplexzerfalls auf der Trennsäule ergeben. Eine weitere Erhöhung der Ligandkonzentration in den Modellen 1:2 und 1:5 führt zu einer Abnahme der Spezies I. Spezies II eluiert dabei als stark verbreitertes Signal von der Trennsäule. In dem Modell mit dem höchsten Ligandüberschuss (1:10) tritt eventuell eine neue Spezies III auf. Diese Schlussfolgerung kann aufgrund der neuen Retentionszeit von 1,9 min und einer deutlich schmaleren Signalform im Vergleich mit dem chromatographischen Verhalten von Spezies II getroffen werden. Weitere Untersuchungen zu den Ga-Cit-Modellen wurden bislang nicht unternommen. Anhand der pH- und Ligandkonzentrationsexperimente wird jedoch deutlich, dass sich trotz der eingeschränkten Randbedingungen und der anscheinend deutlich erhöhten Austauschkinetik anionische Gallium-Citrat-Komplexe mit der verwendeten Methode trennen lassen.



**Abb. 12.8:** Chromatogramme verschiedener Gallium-Citrat-Modellösungen (pH 4) mit Ligandkonzentrationen im Bereich von 1:10 bis 1:0,5. Zusätzlich ist das Chromatogramm von  $\text{Ga}^{3+}$ -Ionen in der Abbildung enthalten. Eluentkonzentration: 80 mmol/L Nitrat mit pH 4,1.

### Messungen an Ga-Cit-Kristallen

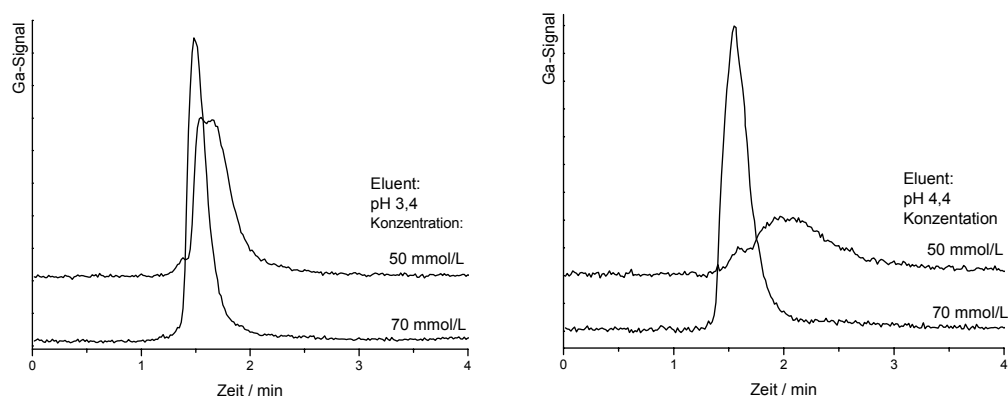
In analoger Weise, wie es bereits bei den Al-Citrat- und Al-Malat-Komplexen beschrieben wurde, soll auch hier die kristallin herstellbare Gallium-Citrat-Spezies  $\text{GaCit}_2$  als Standardsubstanz für die Ionenchromatographie eingesetzt werden. Nachdem mittels eines literaturbekannten Verfahrens Kristalle erhalten werden konnten, wurden diese in Eiswasser gelöst und umgehend in das Trennsystem injiziert. In Analogie zum Komplexzerfall des  $\text{AlCit}_2$ -Ions wurden weitere Chromatogramme von der alternden Lösung aufgenommen. In Abb. 12.9 wird das Ergebnis dieses Experimentes gezeigt. Direkt nach dem Lösen des  $\text{GaCit}_2$ -Kristalls zeigt sich im Chromatogramm ein breites Signal, das im Bereich von 2,0 bis 2,5 min sein Maximum besitzt. Mit zunehmender Alterung der Probenlösung tritt ein Speziessignal in den Chromatogrammen auf, das eine Retentionszeit von  $t_R = 2,5$  min besitzt und etwas schmaler ist. Im Gegenzug zum Anwachsen dieser Spezies nimmt das detektierte Galliumsignal im Bereich von 1,5 min bis 2,0 min immer stärker ab. Aus den Chromatogrammen wird zwar deutlich, dass es sich um eine Komplexumbaureaktion in der Probenlösung handeln wird, jedoch ist die chromatographische Trennleistung nicht so hoch, als dass zwei Spezies deutlich unterschieden werden könnten. Aufgrund der undefinierten Ausbildung des Signals im ersten Chromatogramm erscheint eine Nutzung der  $\text{GaCit}_2$ -Spezies als Standardsubstanz unter diesen Trennbedingungen als nicht sinnvoll.



**Abb. 12.9:** Chromatogramme einer Gallium-Citrat-Spezies. Elutionsbedingungen: 70 mmol/L Nitrat-eluent mit pH 4,1.

### Das Gallium-Malat-System

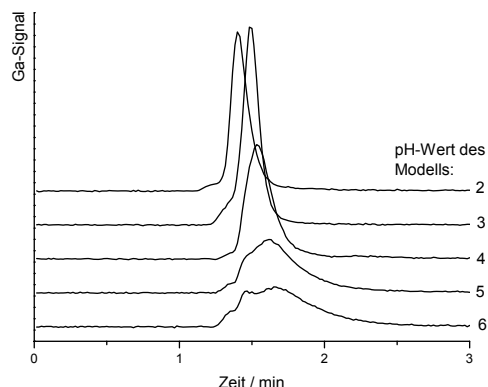
Als weitere Carbonsäure wurde Äpfelsäure als Chelatligand für Galliumionen untersucht. Auch hier wurden zunächst Experimente zur Variation der Eluentkonzentration und des Eluent-pH-Wertes durchgeführt. Aus den beiden Teilbildern in Abb. 12.10 wird ersichtlich, dass auch für das Ga-Malat-Modellsystem starke Signaldepressionen gefunden werden können, wenn die Eluentkonzentration von 70 mmol/L auf 50 mmol/L vermindert wird.



**Abb. 12.10:** Chromatographische Trennung eines Ga-Malat-Modells (1:10, pH 4) unter verschiedenen Elutionsbedingungen. Links: Zwei Trennungen unterschiedlicher Konzentration bei einem Eluent-pH-Wert von 3,4. Rechts: Zwei Trennungen bei einem Eluent-pH-Wert von 4,4.

Zusätzlich zu den in Abb. 12.10 gezeigten Chromatogrammen soll einzig das Beispiel einer Variation des pH-Wertes der Modelllösung für das Ga-Malat-System näher betrachtet werden. In Abb. 12.11 sind die erhaltenen Chromatogramme einer Variation des pH-Wertes in einem Bereich von 2 bis 6 enthalten. Zunächst kann festgestellt werden, dass die Retentionszeiten der jeweiligen Hauptsignale mit zunehmendem pH-Wert stetig von 1,40 bis 1,65 min zunehmen. Als eine weitere Folge der pH-Erhöhung tritt eine Signalverbreiterung auf. In den Modellen mit pH 5 und 6 sind noch weitere Spezies enthalten, die jedoch nicht vom breiten Hauptsignal getrennt sind. Auch im Falle des Ga-

Malat-Systeme können Signale von wahrscheinlich anionischen Komplexen in den Chromatogrammen getrennt werden. Leider treten auch in diesem System nur kleine Retentionszeitunterschiede auf, die aufgrund der unzureichenden Trennleistung eine eindeutige Speziesseparierung nicht zulassen.

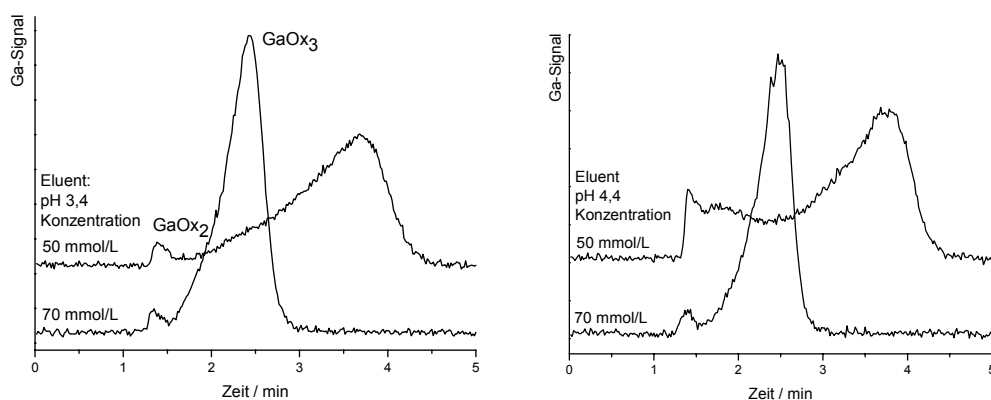


**Abb. 12.11:** Chromatogramme von Ga-Malat-Modellen (1:10) mit unterschiedlichen Modell-pH-Werten. Elutionsbedingungen: 70 mmol/L Nitrat-eluent mit pH 4,1.

### Das Gallium-Oxalat System

Als letzter Ligand für Galliumkationen soll kurz auf die Oxalsäure eingegangen werden. Als Vorteil dieses Systems darf angeführt werden, dass es sich um eine überschaubare Komplexchemie handelt, da im Falle des analog zu betrachtenden Aluminiums bislang nur  $\text{AlOx}_2$  und  $\text{AlOx}_3$  als anionische Komplexe diskutiert werden. In Abb. 12.12 sind die Chromatogramme der Eluentkonzentrations- und Eluent-pH-Wert-Variation für das Al-Ox-Modellsystem (1:10, pH 4) zu sehen. Wenn davon ausgegangen werden darf, dass sich Gallium analog zum Aluminium verhält und keine mehrkernigen Komplexe in dem Modell enthalten sind, erscheint in diesem Fall eine Interpretation der Chromatogramme möglich. Bei einer Eluentkonzentration von 70 mmol/L kann ein kleines Signal bei  $t_R = 1,40$  min. detektiert werden, das wahrscheinlich von einem  $\text{GaOx}_2$ -Anion mit der Ladung (1–) stammt. Als eindeutige Hauptspezies ist ein breites Signal mit  $t_R = 2,40$  min detektierbar. In Analogie zum Al-Spezies-System sollte es sich hierbei um das  $\text{GaOx}_3$ -Anion mit der Ladung (3–) handeln. Für Eluentkonzentrationen von 50 mmol/L Nitrat tritt eine leichte Retenzionszunahme für den  $\text{GaOx}_2$ -Komplex, eine starke jedoch für den  $\text{GaOx}_3$ -Komplex auf. Dieses Verhalten ist mit dem Retentionsmodell der Ionenchromatographie konsistent. Daneben kann deutlich ein ausgeprägter Wanneneffekt bei den Trennungen mit dem 50 mmol/L Eluenten festgestellt werden. Es handelt sich hierbei um einen Komplexzerfall der  $\text{GaOx}_3$ -Spezies auf der Trennsäule, wodurch eine Ladungsverringerung eintritt und dadurch das Ion stark an Retention einbüßt. Das Ga-Ox-Modellsystem ist durch seine Überschaubarkeit im Vergleich zu dem Ga-Cit- und dem Ga-Malat-System wohl am

chesten dazu befähigt, die experimentellen Parameter zur Optimierung einer Trennmethode von Galliumkomplexen auszutesten.



**Abb. 12.12:** Chromatographische Trennung eines Ga-Oxalat-Modells (1:10, pH 4) unter verschiedenen Elutionsbedingungen. Links: Zwei Trennungen unterschiedlicher Konzentration bei einem Eluent-pH-Wert von 3,4. Rechts: Zwei Trennungen bei einem Eluent-pH-Wert von 4,4.

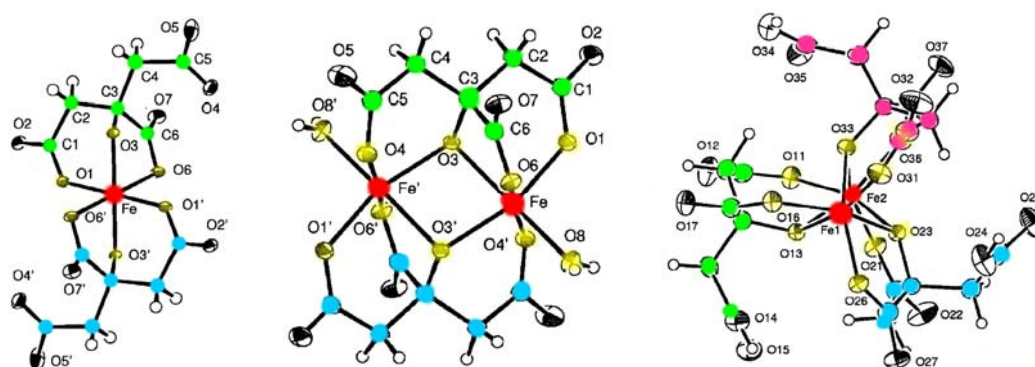
### Vergleich der Aluminium- und Gallium-Spezies-Systeme

Die verschiedenen Kristallvarianten, in denen das  $\text{GaCit}_2$ -Speziesanion enthalten ist, und zu denen es auch analoge Aluminium-Spezies gibt, lassen zunächst vermuten, dass die Komplexchemie dieser beiden Metallionen gleich ist. Als erste Einschränkung muss an dieser Stelle das bisher noch nicht kristallin herstellbare  $\text{Ga}_3\text{Cit}_3$ -Analogon zum thermodynamisch stabilen Aluminiumkomplex genannt werden. Mittels EXAFS-Methoden ist jedoch die Existenz dieses Anions in Lösung nachgewiesen worden. Im Zuge der in dieser Arbeit durchgeführten chromatographischen Experimente zur Trennung der Gallium-Speziesanionen konnte gezeigt werden, dass offensichtlich bedeutende Unterschiede zum Aluminium-System in Bezug auf kinetische und thermodynamische Größen vorliegen. Es hat sich gezeigt, dass die Gallium-Spezies auf der Trennsäule keine großen kinetischen Inertheiten aufweisen und bereits auf kleine Änderungen des pH-Werts oder der Konzentration des Eluenten mit Komplexbildungsreaktionen reagieren. Aus diesen Gründen sollte die in Publikationen teilweise propagierte Gleichsetzung der beiden Metallkationen vor allem für wässrige Speziessysteme als sehr kritisch betrachtet werden.



## 12.2 Eisen-Carbonsäure-Komplexe

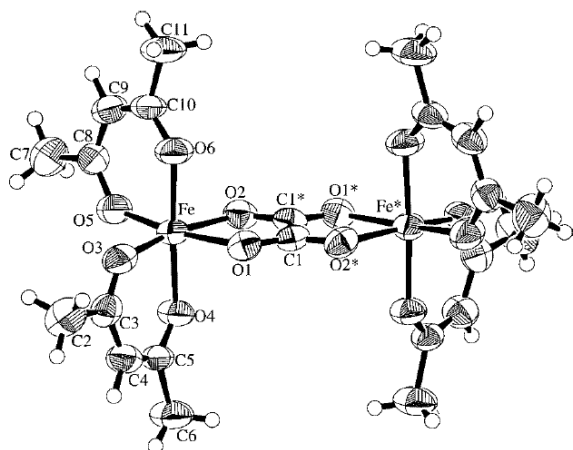
Auch an der Speziesanalyse von Eisen-Carbonsäure-Komplexen besteht ein begründetes Interesse, da sowohl Eisenionen als auch Carbonsäuren in vielen biologischen Systemen nebeneinander gefunden werden können. An dieser Stelle soll jedoch nur etwas näher auf die bisher kristallographisch beschriebenen Eisen-Carbonsäure-Komplexe eingegangen werden, die in direktem Bezug zu diesem Teilabschnitt stehen. Von *S. J. Lippard* et al. wurden 1994 zwei erste Eisen-Citrat-Komplexe publiziert [127]. Es handelt sich hierbei um Kristallverbindungen, in denen die zwei mehrkernigen Anionen  $[\text{Fe}_2(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  und  $[\text{Fe}_2(\text{HCit})_3]^{3-}$  enthalten sind. Kurze Zeit später wurde von *A. Salifoglou* et al. das erste mononucleare Eisencitrat-Anion  $[\text{FeCit}_2]^{5-}$  publiziert, das ein Analogon zum bereits beschriebenen  $\text{AlCit}_2$ -Komplex darstellt [128]. In Abb. 12.13 sind die ORTEP-Darstellungen der drei genannten Anionen zu sehen. Zur Verbesserung der Übersichtlichkeit sind die Atome in den Darstellung leicht coloriert worden. Die drei Abbildungen stammen aus einer Publikation, in der mittels Elektrospray-Massenspektroskopie an den Komplexanionen Speziesanalytik betrieben wird [129]. Zusätzlich zu den zuvor publizierten Verbindungen werden in dieser Veröffentlichung weitere Kristallvarianten vorgestellt, die zwar die bereits bekannten mehrkernigen Komplexanionen enthalten, jedoch mit anderen Kationen aufgebaut sind. Ergänzend zu den strukturell beschriebenen Komplexen postulieren die Autoren aufgrund der Auswertung ihrer ESI-MS-Experimente einen trinuclearen Eisencitrat-Komplex  $[\text{Fe}_3\text{Cit}_3\text{H}_2]^-$ .



**Abb. 12.13:** ORTEP-Darstellungen bisher kristallographisch beschriebener Eisen-Citrat-Anionen in verschiedenen Kristallverbindungen [129]. Zur Erhöhung der Übersichtlichkeit werden die Atome teilweise coloriert dargestellt. Von links nach rechts sind folgende Komplexanionen zu sehen:  $[\text{FeCit}_2]^{5-}$ ,  $[\text{Fe}_2(\text{Cit})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$  und  $[\text{Fe}_2(\text{HCit})_3]^{3-}$ .

Zum Abschluss dieser kurzen Übersicht soll noch auf eine Eisen-Oxalat-Verbindung eingegangen werden, die aus komplexchemischer Sicht sehr interessant ist. Im Jahre 2004

veröffentlichten *T. Fujino* et al. den dinuclearen Eisenkomplex  $[(\text{acac})_2\text{Fe}(\mu\text{-Ox})\text{Fe}(\text{acac})_2]$ , in dem das Oxalat verbrückend auftritt [130]. In Abb. 12.14 ist die ORTEP-Darstellung dieser Verbindung zu sehen. Sie kann aus einer wässrigen Acetonitrillösung aus den Edukten  $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$  und Oxalsäure als rote kristalline Verbindung erhalten werden. Werden die Edukte in 1,2-Dichlorethan gelöst, so ist die gleiche Verbindung isolierbar, diesmal wird jedoch im Kristall ein zusätzliches Lösungsmittelmolekül pro Formeleinheit eingebaut.

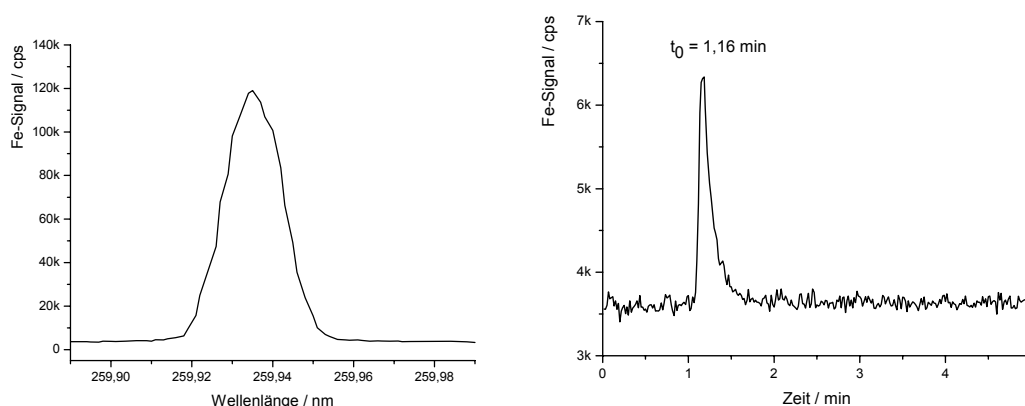


**Abb. 12.14:** ORTEP-Darstellung des  $[(\text{acac})_2\text{Fe}(\mu\text{-Ox})\text{Fe}(\text{acac})_2]$ -Komplexes aus Lit [130].

Durch die Existenz des vorgestellten Eisen-Oxalat-Komplexes stellt sich die Frage, ob ähnlich aufgebaute Spezies auch in den untersuchten Metall-Oxalat-Modelllösungen vorliegen. Wenn auch dort Oxalat verbrückend auftreten kann, hätte dies zur Folge, dass das Metall-Oxalat-Speziessystem etwas kritischer betrachtet werden müsste.

### Zur Wahl der experimentellen Parameter

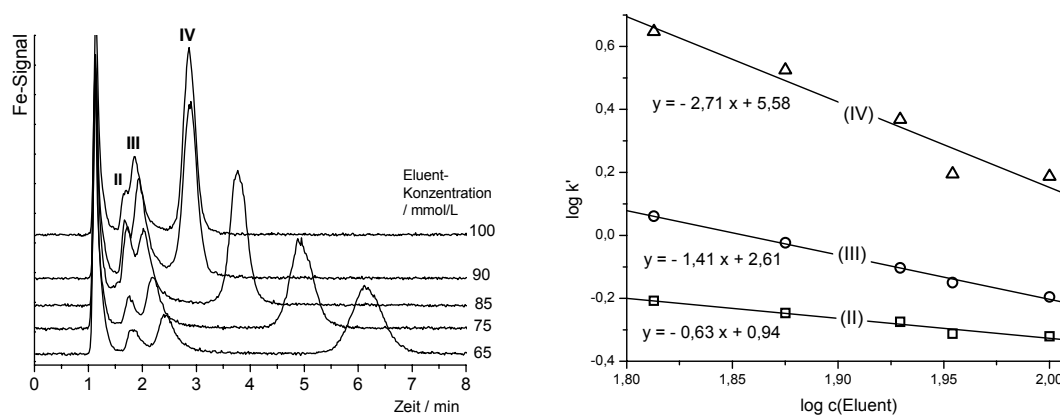
Für die Eisenspeziiierung wird der gleiche Kopplungsaufbau, wie er sich für die Aluminiumspeziiierung bewährt hat, verwendet. In Abb. 12.15 links ist das Spektrum einer Eisenlösung ( $\beta(\text{Fe}) = 10 \text{ mg/L}$ ) bei der Eisenemissionslinie  $259,940 \text{ nm}$  zu sehen. Das Chromatogramm rechts zeigt, dass auch für die Eisenkationen die übliche Totzeit von  $t_0 = 1,16 \text{ min}$  gefunden wird und dass sie anscheinend keine Retention am Trägermaterial erfahren.



**Abb. 12.15:** Links: Erhaltendes Spektrum am ICP-AES einer eisenhaltigen Lösung (10 mg/L). Rechts: Chromatogramm einer Probe mit freien Eisenionen ( $\beta(\text{Fe}^{3+}) \approx 1 \text{ mg/L}$  in 0,7%iger  $\text{HNO}_3$ ). Elutionsbedingungen: 90 mmol/L Nitrat mit pH 4.

### Eisen-Citrat-Modelle

Eine Fe-Cit-Modelllösung (1:10, pH 4) wurde unter verschiedenen Eluentkonzentrationen chromatographisch getrennt. Die Chromatogramme dieses Experiments sind in Abb. 12.16 links zu sehen. Es können vier Signale im Chromatogramm gefunden werden, wovon Signal I im Bereich der Totzeit eluiert und es somit nicht klar ist, um welche Art von Spezies es sich handelt. Es kommen freie  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen, kationische Komplexe mit Citratliganden oder instabile anionische Komplexe in Frage. Für die drei Spezies II, III und IV darf hingegen davon ausgegangen werden, dass es sich um anionische Komplexe handelt: Sie zeigen deutliche Retention und verhalten sich bei einer Variation der Eluentkonzentration dem Modell entsprechend. In der rechten Graphik der Abb. 12.16 sind nach einem Modell der Ionenchromatographie zur Ladungsbestimmung die erhaltenen Retentionsfaktoren gegen die Eluentkonzentration aufgetragen. Aus der Steigung der Regressionsgeraden lässt sich die effektive Ionenladung ermitteln. Für Spezies II wird eine Ladung von (0,63–), für Spezies III eine von (1,41–) und für Spezies IV eine von (2,71–) erhalten. Aus den Erfahrungen mit Spezies bekannter Kristallladung ergibt es sich, dass die ermittelten effektiven Ladungen immer etwas niedriger als die Ladungen in einem etwaigen Spezieskristall liegen. Aus diesem Grund werden die drei Spezies wahrscheinlich die Ladungen (1–), (2–) und (3–) haben. In Kap. 9.6 wird eine Anpassung des Retentionsmodells an die Ladungen im Kristall durchgeführt. Nach dem Anwenden der gefundenen Ausgleichsfunktion werden korrigierte Komplexladungen in Lösung erhalten.



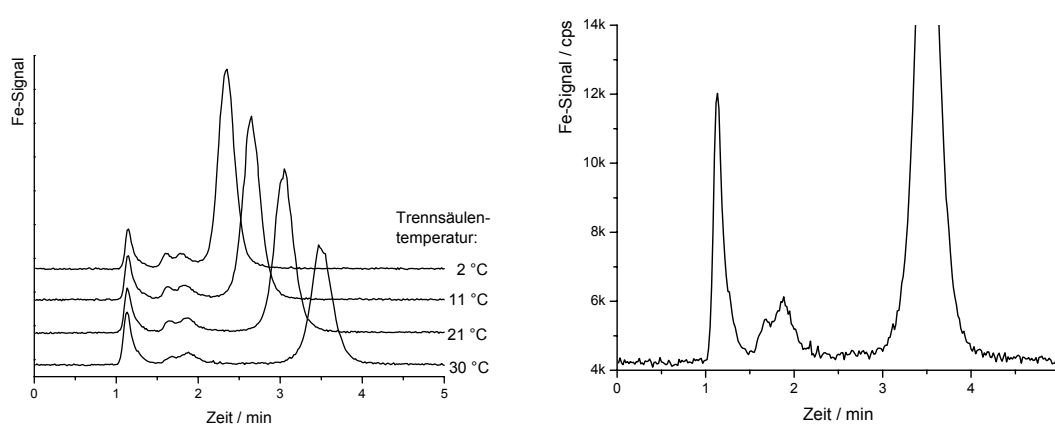
**Abb. 12.16:** Links: Chromatogramme der Eluentvariation zur Ladungsbestimmung anionischer Eisen-Citrat-Komplexe (Fe-Cit-Modell: 1:10, pH 4; Eluentvariation 100 mmol/L bis 65 mmol/L mit pH 4). Rechts: Auftragung der erhaltenen  $\log k'$ -Werte gegen die  $\log(\text{Eluent})$ -Werte zur Ladungsbestimmung nach einem Retentions-Modell der Ionenchromatographie mit den ermittelten Regressionsgeraden.

Im Unterschied zum zuvor besprochenen Ga-Cit-System fällt auf, dass größere Komplexumbaureaktionen der Fe-Cit-Spezies auf der Trennsäule aufgrund einer veränderten Eluentkonzentration nicht auftreten. Für das Argument stabiler Anionen sprechen die Signalform und das Fehlen eines Wanneneffektes. Diese hohe thermodynamische Stabilität bzw. die kinetische Inertheit der Komplexe steht damit im Widerspruch zu der normalerweise beobachteten Ligand-Austauschrate von Fe(III), die im Vergleich mit Al(III)-Ionen deutlich höher liegt.

### Einfluss der Säulentemperatur auf die chromatographische Trennung

Um Speziesumbaureaktionen auf der Trennsäule zu minimieren, ist es sinnvoll, die Kinetik durch ein Kühlen der Trennsäule zu verlangsamen. Entsprechende Versuche in Bezug auf die Al-Speziesanalytik wurden bereits von *M. Busch* [7] durchgeführt. Der thermodynamisch wenig stabile und kinetisch aktive  $\text{AlCit}_2$ -Komplex beispielsweise zerfällt auf der Trennsäule bei erhöhten Temperaturen so schnell, dass er dann kaum noch nachgewiesen werden kann. In Anlehnung an diese Experimente wurden auch mit einer Fe-Cit-Modelllösung (1:10, pH 4) entsprechende Experimente durchgeführt. Die Chromatogramme einer Variation der Trennsäulentemperatur über einem Bereich von 2 °C bis 30 °C sind in Abb. 12.17 links zu sehen. Zunächst fällt auf, dass die Retentionszeit der Spezies IV mit Temperaturerhöhung zunimmt. Dies lässt sich u.a. über die abnehmende Viskosität der mobilen Phase und einer dadurch verbesserten Austauschkinetik mit den funktionellen Gruppen der stationären Phase erklären. Weitaus wichtiger ist, dass neben der üblichen Signalverbreiterung bei längeren Retentionszeiten kaum ein Spezieszerfall

von IV festgestellt werden kann. In Abb. 12.17 rechts wird das Chromatogramm bei einer Säulentemperatur von 30 °C vergrößert dargestellt. Aus dieser Messung wird ersichtlich, dass es zu keinem deutlichen Wanneneffekt zwischen Signal III und IV kommt. Eine Integration des Signals IV bei 11 °C zeigen noch 98,2%, bei 21 °C noch 97,7% und schließlich bei 30 °C noch 93,6% des im Komplex gebundenen Eisens. Für die beiden anionischen Spezies II und III, die unter den gewählten Elutionsbedingungen koeluiieren, können vergleichbare Werte ermittelt werden. Aus diesen Experimenten wird deutlich, dass es sich bei den hier nachgewiesenen anionischen Fe-Cit-Spezies entweder um sehr stabile thermodynamische Komplexe handeln muss, oder dass ihre Austauschkinetik stark gehemmt ist, was sie zu inerten Komplexen macht.



**Abb. 12.17:** Links: Einfluss der Trennsäulentemperatur auf die chromatographische Trennung einer Fe-Cit-Modelllösung (1:10, pH 4). Elutionsbedingungen: 100 mmol/L Nitrat mit pH 4. Rechts: Ausschnitt aus dem Chromatogramm der Trennung bei 30 °C Trennsäulentemperatur. Da kein nennenswerter Wanneneffekt auftritt, findet ein Komplexzerfall der Spezies IV auf der Trennsäule nicht statt.

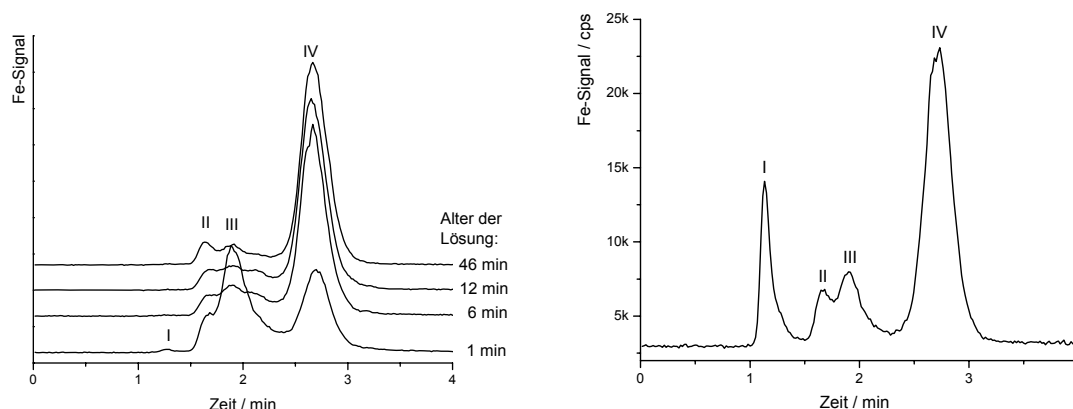
### Zerfall einer kristallinen Eisen-Citrat-Spezies nach dem Lösen

Im Rahmen der Eignungsprüfung der IC-ICP-AES-Kopplungsmethode wurde für das  $\text{FeCit}_2$ -Anion ein Kristallisationsversuch unternommen. Die erhaltenen Kristalle wurden zur Speziierung mittels Anionenchromatographie analog der Vorgehensweise zum  $\text{AlCit}_2$ -Anion in Eiswasser gelöst und umgehend injiziert. Zuvor wurden auch die Injektionspritze und die Probenschleife mittels Eiswasser abgekühlt. Diese Arbeitsweise sollte bei Komplexen, die nach dem Lösen in Wasser schnellen Umbaureaktionen unterliegen, angewendet werden. Die zeitlichen Veränderungen in der Probenlösung können über wiederholte Injektionen verfolgt werden. In Abb. 12.18 links sind vier Chromatogramme einer Probe der gelösten  $\text{FeCit}_2$ -Spezies zu sehen. Das erste Chromatogramm, das direkt nach dem Lösen aufgenommen wurde, zeigt Spezies III als Hauptsignal. Etwas weniger Eisen ist in Signal IV gebunden, das im oben betrachteten Fe-Cit-Modell mit Abstand die

Hauptspezies stellt. Bereits 5 min später zeigt sich im Chromatogramm eine gänzlich andere Speziesverteilung. Die Intensität von Spezies III ist stark zurückgegangen, die von IV dagegen angewachsen. Nach einer weiteren Alterung dieser Probenlösung zeigen sich nur noch leichte Umbaureaktionen. Aus den erhaltenen Beobachtungen darf geschlossen werden, dass die Bildung der neuen Hauptspezies IV innerhalb weniger Minuten abgeschlossen ist und es sich daher um eine schnelle Kinetik handelt. Dies wiederum hat zur Folge, dass es sich – unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus den Säulentemperatur-Experimenten – um eine thermodynamisch stabile Spezies handeln muss (wäre die Spezies nur im Zusammenspiel verschiedener Spezies in einer Modelllösung stabil, so würde sie durch die Gleichgewichtsstörung auf der Trennsäule teilweise zerfallen; vgl. das  $\text{AlCit}_2$ -Verhalten).

Wenn davon ausgegangen werden darf, dass es sich bei der Hauptspezies III des ersten Chromatogramms aus Abb. 12.18 links um den  $\text{FeCit}_2$ -Komplex handelt und dass dieser sich zugunsten einer stabileren Spezies IV nach dem Lösen abbaut, so erscheint ein Vergleich mit dem Zerfallsmechanismus der  $\text{AlCit}_2$ -Spezies an dieser Stelle angebracht. Während beim  $\text{AlCit}_2$  angenommen wird, dass nach dem Lösen in Wasser zunächst ein Citrat-Ligand die Spezies verlässt, sich danach die instabile Zwischenverbindung ‚ $\text{AlCit}$ ‘ bildet und schließlich langsam die thermodynamisch stabile Hauptspezies  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  entsteht, werden beim  $\text{FeCit}_2$ -Umbau praktisch keine ‚freien‘ Eisenionen gefunden. Aus der Spezies III scheint sich daher in einer sehr schnellen Reaktion die thermodynamisch stabile Spezies IV zu bilden, was einen deutlichen Unterschied zum Aluminiumsystem darstellt.

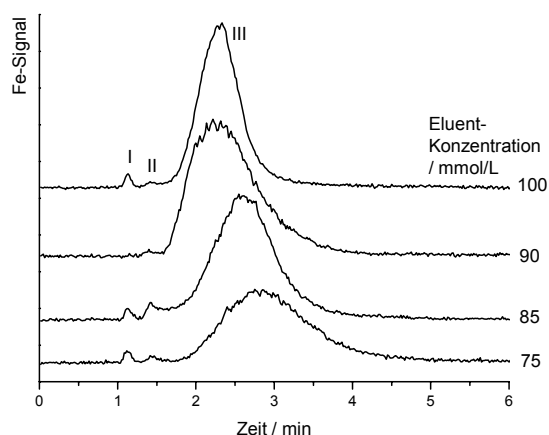
Als Ergänzung zum  $\text{FeCit}_2$ -Zerfallsmechanismus ist in Abb. 12.18 rechts das Chromatogramm einer Fe-Cit-Modelllösung (1:10, pH 4) wiedergegeben. Im Modell sind erhöhte Mengen an Eisen nachweisbar, die im Bereich der Totzeit eluieren. Obwohl in diesem Modell ein hoher Ligandüberschuss herrscht, sind nicht komplexierte oder nur schwach komplexierte Eisenionen in großen Konzentrationen enthalten.



**Abb. 12.18:** Links: Chromatogramme zum zeitlichen Abbau einer  $\text{FeCit}_2$ -Spezies (aus pH 8) nach dem Lösen in Wasser. Rechts: Chromatogramm einer Fe-Cit-Modelllösung (1:10, pH 4). Elutionsbedingungen in beiden Fällen: 90 mmol/L Nitrat mit pH 4.

### Eisen-Oxalat-Modelle

In Bezug auf die Eisen-Spezifizierung soll abschließend auf Oxalsäure als Komplexlignand eingegangen werden. Unter der Annahme, dass in den Modellen nur mononucleare Komplexe vorhanden sind, wird eine mögliche Interpretation der Chromatogramme sehr vereinfacht. In Abb. 12.19 sind die Chromatogramme der Eluentvariation einer Fe-Ox-Modelllösung (1:10, pH 4) zu sehen. In allen Läufen kann das verbreiterte Hauptsignal III gefunden werden, bei dem es sich wahrscheinlich um die  $\text{FeOx}_3$ -Spezies handelt. Im Bereich der Totzeit ist ein kleines Signal I detektierbar. Es handelt sich dabei möglicherweise um ‚freie‘ Eisenionen, oder um den kationischen  $\text{FeOx}$ -Komplex. Zusätzlich dazu tritt ein weiteres Signal II bei  $t_R \approx 1,5$  min auf, bei dem es sich um den  $\text{FeOx}_2$ -Komplex handeln könnte. Aus der starken Signalverbreiterung kann geschlossen werden, dass auf der Trennsäule eine Komplexumbaureaktion stattfindet.

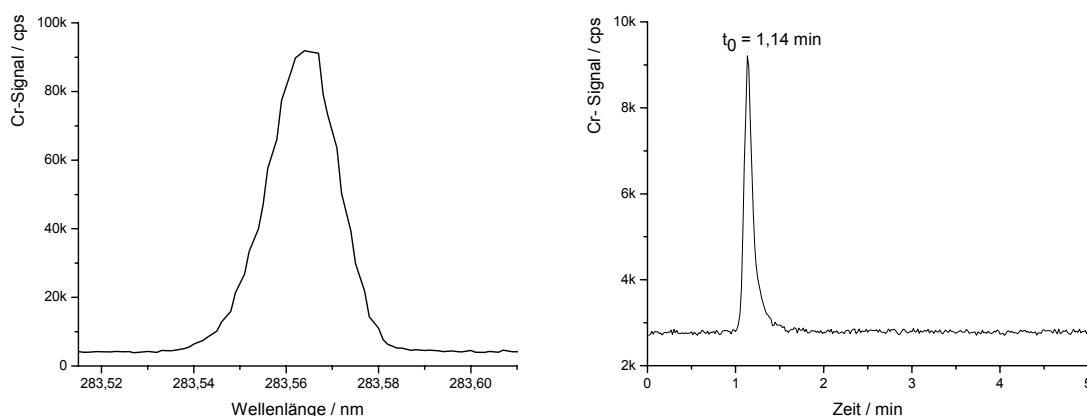


**Abb. 12.19:** Chromatogramme der Eluentvariation eines Fe-Ox-Modells (1:10, pH 4; Eluentvariation 100 – 75 mmol/L mit pH 4).

### 12.3 Chrom-Carbonsäure-Komplexe

Zum Ende dieses Kapitels sollen Chrom-Carbonsäure-Komplexe mittels der IC-ICP-AES-Kopplung untersucht werden. Als wesentlicher Unterschied zu den Al-, Ga- und Fe-Komplexen muss bei  $\text{Cr}^{3+}$  die sehr langsame Ligandaustauschgeschwindigkeit genannt werden. Sie hat zur Folge, dass sich Speziesgleichgewichte in Modelllösungen bei Raumtemperatur erst nach mehreren Tagen einstellen. Diese langsame Kinetik kann aber auch der Speziierung dienlich sein, da sie es erlauben sollte, auch weniger stabile Komplexe auf der Trennsäule ohne merkliche Umbaureaktionen zu trennen. Diese Eigenschaft sollte, verglichen mit den anderen Metall-Carbonsäure-Speziierungen, zu einer wesentlichen Vereinfachung der Signal-Interpretation führen, da für die Zeit der Trennung davon ausgegangen werden darf, dass es sich um ‚unzerstörbare‘ Ionen handelt.

Neben dem bereits beschriebenen Kopplungsaufbau wird für die Speziesanalyse des Chroms eine Emissionslinie bei 283,563 nm verwendet. Das Spektrum einer Chromlösung ( $\beta(\text{Cr}^{3+}) = 10 \text{ mg/L}$  in 0,7%iger  $\text{HNO}_3$ ) ist in Abb. 12.20 links zu sehen. Im rechten Teilbild ist das Chromatogramm der gleichen Chromlösung enthalten. Es zeigt sich auch hier, dass die gewählte Trennsäule *Phenomenex StarIon A300* zur Speziesanalytik solcher dreiwertigen Metallkationen geeignet ist, da keine Retention der Kationen am Trägermaterial festgestellt werden kann. Im Übrigen liegt die gefundene Totzeit von  $t_0 = 1,14 \text{ min}$  im gleichen Zeitbereich, wie sie auch für die anderen zuvor beschriebenen Kationen gefunden werden kann.



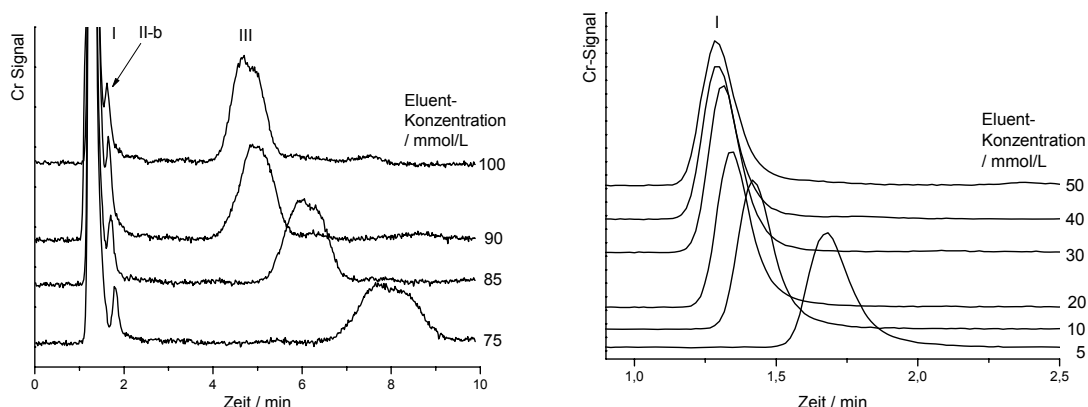
**Abb. 12.20:** Links: Erhaltendes Spektrum am ICP-AES einer chromhaltigen Lösung ( $\beta(\text{Cr}) = 10 \text{ mg/L}$  in 0,7%iger  $\text{HNO}_3$ ). Rechts: Chromatogramm einer Probe mit freien Chromionen ( $\beta(\text{Cr}) = 10 \text{ mg/L}$  in 0,7%iger  $\text{HNO}_3$ ). Elutionsbedingungen: 90 mmol/L Nitrat mit pH 4.



### Chrom-Citrat-Modelle

Eine Chrom-Citrat-Modelllösung wurde unter verschiedenen Eluentkonzentrationen chromatographisch getrennt. Die erhaltenen Chromatogramme werden in den beiden Bildern in Abb. 12.21 wiedergegeben. Links wurde die Eluentkonzentration in einem Bereich von 100 mmol/L bis 75 mmol/L Nitrat variiert. Da Signal I erst bei niedrigen Eluentkonzentrationen eine Retentionszunahme zeigt, werden spezielle Elutionsbedingungen notwendig: Nur in den ersten 5 min gelten die angegebenen Eluentkonzentrationen, da zur anschließenden Elution der höhergeladenen Komplexe eine Anhebung auf 100 mmol/L stattfindet.

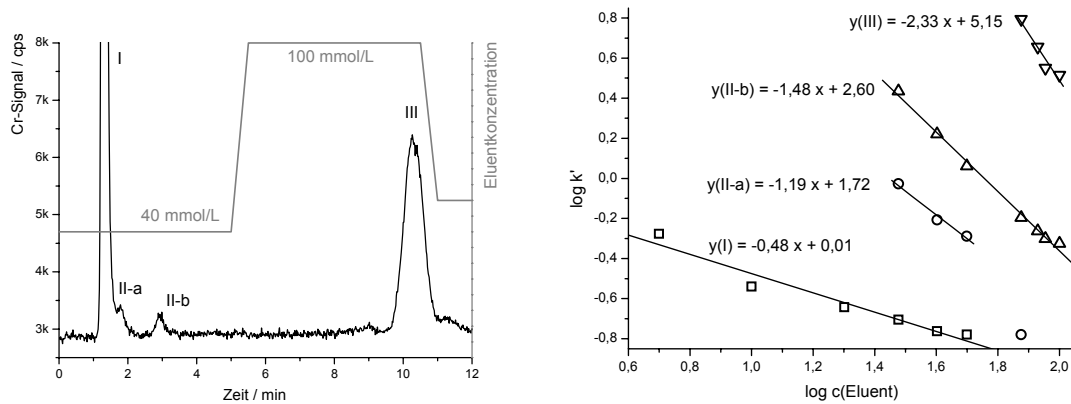
Es können drei Signale gefunden werden, wobei das Signal I mit  $t_R = 1,27$  min nahe an der Totzeit eluiert. Als Schulter von I wird ein Signal II-b gefunden, das sich bei niedrigeren Eluentkonzentrationen gut von I trennen lässt. Zusätzlich tritt bei niedrigen Eluentkonzentrationen eine weitere Spezies II-a auf, die zuvor mit I koeluierte. Signal III zeigt deutliche Retention und kann gut von den anderen Spezies getrennt werden. Aus der verbreiterten Signalform und dem angedeuteten Doppelsignal von III darf geschlossen werden, dass es sich um eine Koelution zweier ähnlich aufgebauter Ionen handeln könnte.



**Abb. 12.21:** Chromatogramme der Eluentvariation zur Ladungsbestimmung anionischer Chrom-Citrat-Komplexe. Links im Eluentkonzentrationsbereich von 100 mmol/L bis 75 mmol/L und rechts im Bereich von 50 mmol/L bis 5 mmol/L mit jeweils pH 4.

Werden die erhaltenen Retentionsfaktoren gegen die jeweilige Eluentkonzentration aufgetragen, so sind die effektiven Ladungen der gefundenen Komplexanionen ermittelbar. In Abb. 12.22 links sind zunächst die vier gefundenen anionischen Spezies in einem Gradientenlauf zu sehen. Im rechten Teilbild ist die Auftragung zur Ladungsermittlung mit den gefundenen Ausgleichsgeraden enthalten, aus deren Steigungen sich die effektiven Komplexladungen ergeben. Auf diese Weise wird für Spezies I eine Ladung von (0,48–), für Spezies II-a eine von (1,19–), für Spezies II-b eine von (1,48–) und für Spezies III eine

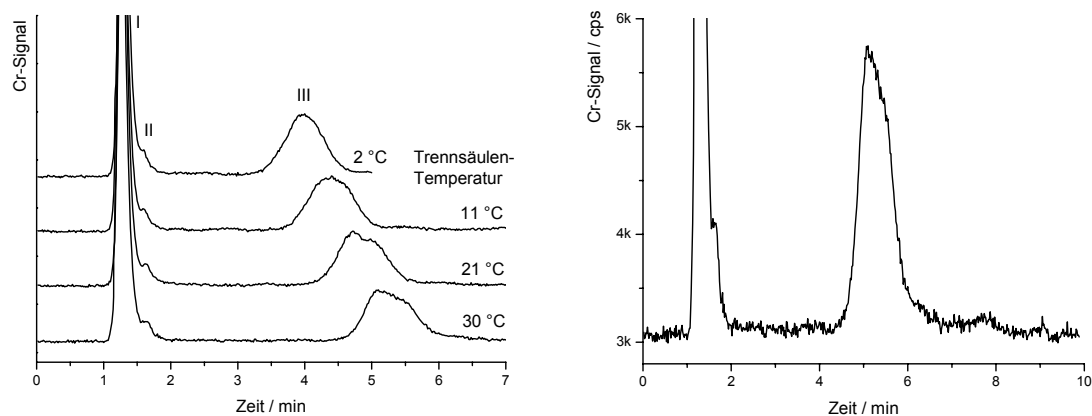
von (2,33–) gefunden. Da die effektiven Ladungen immer etwas niedriger als die Ionenladungen im etwaigen Spezieskristall liegen, ergeben sich für die vier Spezies wahrscheinlich die Ladungen (1–), (2–), (2–) und (3–).



**Abb. 12.22:** Links: Chromatogramm (Gradientenelution) einer Cr-Cit-Modelllösung (1:10, pH 4) mit eingezeichnetem Elutionsprofil. Rechts: Auftragung der erhaltenen  $\log k'$ -Werte gegen die  $\log c(\text{Eluent})$ -Werte zur Ladungsbestimmung nach einem Retentions-Modell der Ionenchromatographie mit den ermittelten Regressionsgeraden.

### Einfluss der Säulentemperatur auf die chromatographische Trennung

Auch für das Cr-Cit-Modell soll untersucht werden, ob eine erhöhte Säulentemperatur zu einem Komplexzerfall während der Trennung führt. Dazu wurden unter gleichen Elutionsbedingungen vier Chromatogramme im Temperaturbereich von 2 °C bis 30 °C aufgenommen. Für Spezies III ist zwar eine Retentionszeitzunahme feststellbar, ein Komplexzerfall auf der Säule kann jedoch nicht beobachtet werden. Dieses Verhalten darf auch – aufgrund der langsamen Ligandaustauschkinetik – für Chromkomplexe erwartet werden.



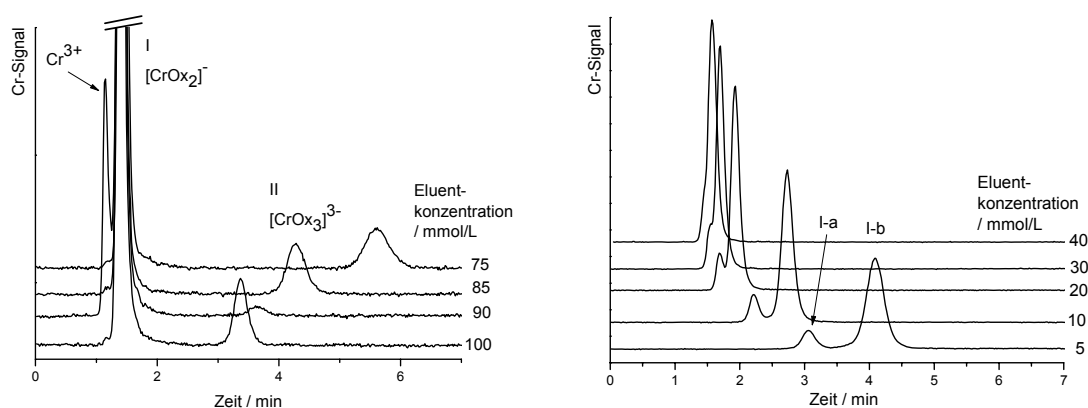
**Abb. 12.23:** Links: Einfluss der Trennsäulentemperatur auf die chromatographische Trennung einer Cr-Cit-Modelllösung (1:10, pH 4). Elutionsbedingungen: 100 mmol/L Nitrat mit pH 4. Rechts: Ausschnitt aus dem Chromatogramm der Trennung bei 30 °C Säulentemperatur. Da kein Wanneneffekt auftritt, findet ein Komplexzerfall der Spezies III auf der Trennsäule nicht statt.

### Chrom-Oxalat-Modelle

Als letzter Ligand für Chromionen wird Oxalsäure untersucht. Aufgrund zweier Eigenschaften sollte das Chrom-Oxalat-Modellsystem besonders leicht interpretierbar sein: Da mit Oxalsäure in erster Linie nur einkernige Komplexe gebildet werden (die verbrückende Möglichkeit der Oxalsäure wurde bei einem Fe-Ox-Komplex erwähnt), handelt es sich um ein leicht überschaubares Speziessystem aus den beiden Komplexanionen  $\text{CrOx}_2$  und  $\text{CrOx}_3$ . Aufgrund der langsamen Austauschkinetik ist zudem mit keinen Komplexumbaureaktionen während der Trennung zu rechnen.

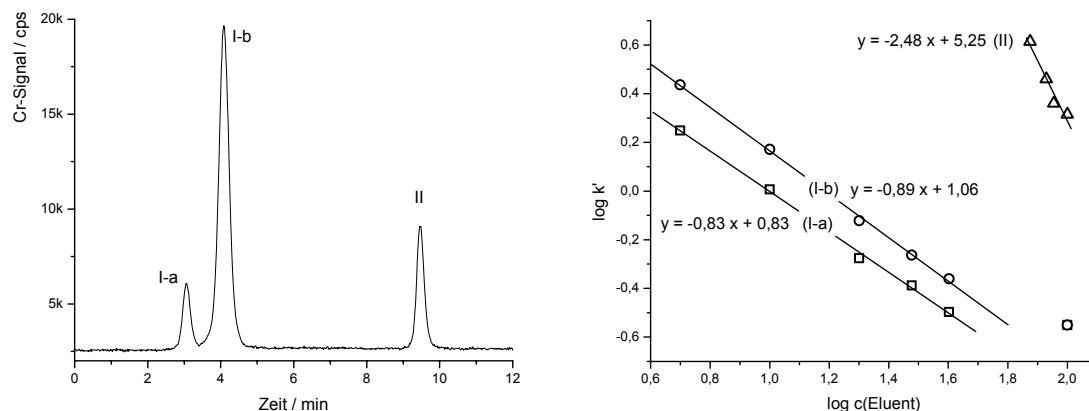
Eine Cr-Ox-Modelllösung (1:10, pH 4) wurde unter verschiedenen Eluentkonzentrationen chromatographisch getrennt. Die erhaltenen Chromatogramme sind in den beiden Bildern in Abb. 12.24 zu sehen. Links wurde die Eluentkonzentration in einem Bereich von 100 mmol/L bis 75 mmol/L Nitrat variiert. Bei niedrigeren Eluentkonzentrationen kann gezeigt werden, dass Signal I zwei Spezies enthält. Aus diesem Grund wurden zur Trennung der beiden Spezies in Signal I Chromatogramme bei sehr niedrigen Eluentkonzentrationen aufgenommen. Zur Elution der höhergeladenen Spezies II ist es dann erforderlich, gegen Ende der Trennung eine Anhebung der Eluentkonzentration durchzuführen (vgl. Abb. 12.22 links).

An dieser Stelle sei auch auf das Signal des freien Chroms und dem dazugehörigen kleinen Speziessignal II im linken Bild hingewiesen. Diese Messung bei einer Eluentkonzentration von 90 mmol/L wurde 2 d nach dem Herstellen der Modelllösung durchgeführt. Die anderen Messungen wurden eine Woche später durchgeführt. Es zeigt sich deutlich, dass die Gleichgewichtseinstellung bei Chrom-Modellen langsam stattfindet. Es ist gut zu erkennen, dass das Modell nach zwei Tagen noch freie Chromionen enthält und die Menge an Spezies II noch nicht besonders hoch ist. Eine Woche später ist kein  $\text{Cr}^{3+}$  mehr detektierbar.



**Abb. 12.24:** Chromatogramme der Eluentvariation zur Ladungsbestimmung anionischer Chrom-Oxalat-Komplexe. Links im Eluentkonzentrationsbereich von 100 mmol/L bis 75 mmol/L und rechts im Bereich von 40 mmol/L bis 5 mmol/L mit jeweils pH 4.

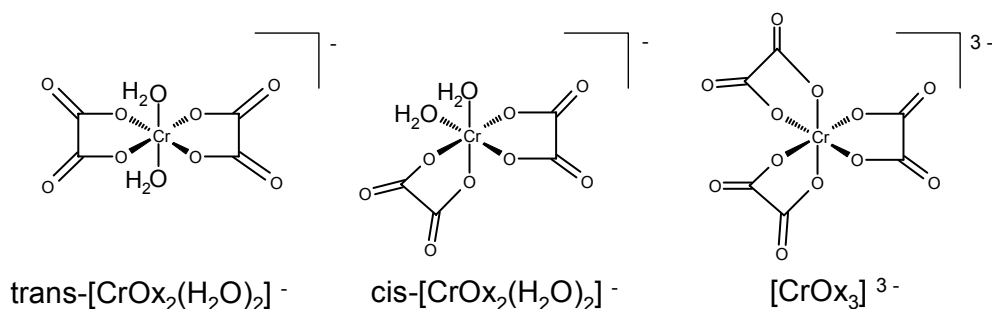
In Abb. 12.25 links ist das Chromatogramm einer Cr-Ox-Modelllösung (1:10, pH 4, alter ca. 10 d) unter Gradientenelutionsbedingungen (ähnlich zu Abb. 12.22) zu sehen. Neben den drei anionischen Spezies ist kein Chrom im Bereich der Totzeit detektierbar. Aus den Ergebnissen zur Ladungsbestimmung der Anionen wird deutlich, dass die beiden Spezies I-a und I-b die ähnlichen Ladungen (0,83–) und (0,89–) aufweisen (Abb. 12.25 rechts). Für Spezies II wird eine Ladung von (2,48–) gefunden. Für die Ionenladungen in einem Spezieskristall würden sich die aufgerundeten Werte (1–) für die Spezies I-a und I-b und für die Spezies II eine Ladung von (3–) ergeben.



**Abb. 12.25:** Links: Chromatogramm (Gradientenelution) einer Cr-Ox-Modelllösung (1:10, pH 4). Rechts: Auftragung der erhaltenen  $\log k'$ -Werte gegen die  $\log c(\text{Eluent})$ -Werte zur Ladungsbestimmung nach einem Retentions-Modell der Ionenchromatographie mit den ermittelten Regressionsgeraden.

Die Ladung (3–) der Spezies II lässt sich leicht dem  $\text{CrOx}_3$ -Ion zuordnen. Für das in Signal I erwartete  $\text{CrOx}_2$ -Ion erscheinen die zwei gefundenen Signale zunächst unerwartet. Wird der  $[\text{CrOx}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ -Komplex jedoch genauer betrachtet, so können zwei isomere Formen vorliegen: Die beiden Liganden können sowohl in *cis*-, als auch in *trans*-Stellung

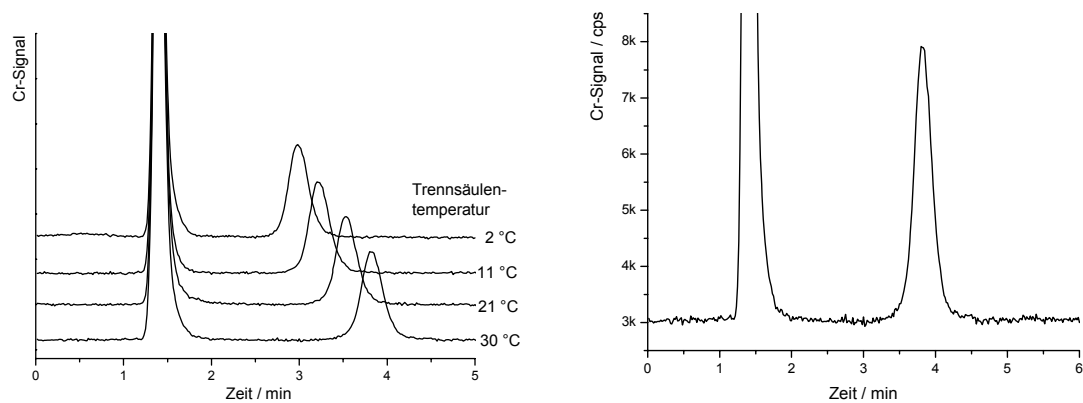
zueinander stehen. Als Folge davon bleibt die Ionenladung des Komplexes zwar identisch, jedoch verändern sich die äußere Form und das Volumen. In Abb. 12.26 sind die Strukturen der drei in Abb. 12.25 enthaltenen mononuclearen Cr-Ox-Anionen gezeigt. Die Zuordnung der Signale I-a und I-b zur der *cis*- und *trans*-Form kann an dieser Stelle jedoch nicht anhand des Chromatogramms getroffen werden. Es lässt sich jedoch anmerken, dass Spezies I-b in viel höherer Konzentration vorliegt und die Hauptspezies des Cr-Ox-Modells stellt. Diese Spezies wird im Vergleich zu I-a etwas kleiner sein, da sie mehr Wechselwirkung mit den Austauscherguppen des Säulenmaterials zeigt. Neben einem veränderten Volumen müssen aber auch strukturelle Aspekte beachtet werden. So ist es sicherlich von Bedeutung, ob die beiden im Komplex enthaltenen Wassermoleküle nebeneinander liegen und damit eventuell eine geringere sterische Hinderung auf positive Austauscherguppen haben.



**Abb. 12.26:** Mögliche mononucleare anionische Chrom-Oxalsäure-Komplexe.

### Einfluss der Säulentemperatur auf die chromatographische Trennung

Unter gleichen Elutionsbedingungen wurden zu vier verschiedenen Säulentemperaturen Chromatogramme einer Cr-Ox-Modelllösung (1:10, pH 4) aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 12.27 links enthalten. Für Spezies II ist mit dem Erhöhen der Temperatur auch eine Retentionszeitzunahme feststellbar. In Abb. 12.27 rechts wird eine Ausschnittvergrößerung der Messung bei 30 °C gezeigt, aus der hervor geht, dass es zu keinem Komplexzerfall der  $\text{CrOx}_3$ -Spezies auf der Trennsäule kommt.



**Abb. 12.27:** Links: Einfluss der Trennsäulentemperatur auf die chromatographische Trennung einer Cr-Ox-Modelllösung (1:10, pH 4). Rechts: Ausschnitt aus dem Chromatogramm der Trennung bei 30 °C Säulentemperatur. Da kein Wanneneffekt auftritt, findet ein Komplexzerfall der Spezies II auf der Trennsäule nicht statt.

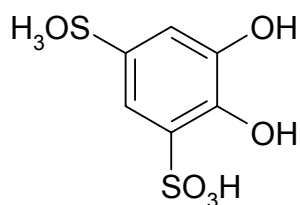
## 13 Tiron

### 13.1 Allgemeines über Tiron als Derivatisierungsreagenz

Die UV/VIS-Detektion ist in vielen HPLC-Anwendungen das Standarddetektionsverfahren, da viele organische Analyte chromophore Gruppen tragen, die befähigt sind, mit Licht wechselzuwirken. Es handelt sich hierbei oft um  $\pi$ -Elektronensysteme, wobei das Absorptionsmaximum von kleinen aromatischen Systemen im UV-Bereich, das von ausgedehnten konjugierten Doppelbindungen oder aromatischen Systemen mit speziellen chromophoren Gruppen bis in den VIS-Bereich verlagert sein kann. Als Beispiel sei hier die Gruppe der organischen Farbstoffe genannt, die teilweise über sehr hohe Absorptionskoeffizienten verfügen.

In der Ionenchromatographie besitzt die photometrische Detektion nicht den gleichen Stellenwert wie in der HPLC; es haben sich vor allem elektrochemische Detektionsverfahren (z.B. Leitfähigkeit oder Amperometrie) und atomspektroskopische Verfahren (z.B. ICP-AES) durchgesetzt. Als Grund für die geringe Nutzung sind die schlechten oder nicht vorhandenen Absorptionseigenschaften vieler Anionen und Kationen zu nennen. Neben der Möglichkeit einer indirekten Detektion besteht auch die Möglichkeit einer Nachsäulenderivatisierung mit speziellen Reagenzien. Prinzipiell wurden in der Vergangenheit für fast alle gängigen Anionen und Kationen im UV-Vis-Bereich Farbreaktionen entwickelt, die eine photometrische Detektion und Quantifizierung ermöglichen, jedoch handelt es sich hier oft um sehr spezifische Reaktionen, die eine Multi-Ionen-Detektion (z.B. Anionen in Trinkwasser) unmöglich machen. Als Vorteil darf eine solche Selektivität auf bestimmte funktionelle Gruppen immer dann verstanden werden, wenn durch sie störende andere Ionen undetektiert bleiben (z.B. ionenchromatographische Aminosäuretrennung mit aminselektiver Nachsäulenderivatisierung).

Zur photometrischen Detektion von Aluminiumionen sind verschiedene Reagenzien verfügbar. Hier soll näher auf das Reagenz Tiron (Dinatriumsalz der 1,2-Dihydroxy-3,5-disulfonsäure) eingegangen werden, da es in dieser Arbeit zur Al-Detektion im UV-Bereich verwendet wurde. Die Struktur des Reagenzes, das als farbloses Dinatriumsalz im Handel erhältlich ist, wird in Abbildung 13.1 wiedergegeben.



**Abb. 13.1:**  
Struktur 1,2-Dihydroxybenzol-3,5-disulfonsäure

Mit vielen Metallkationen ist Tiron befähigt, stabile 5-Ringe über die phenolischen Sauerstoffe auszubilden. Die beiden Sulfonsäuregruppen führen zu einer guten Löslichkeit der sich bildenden Komplexe. Zur Detektion von Aluminium sollte der pH-Wert bei 6,7 liegen, wobei sich 1:3 Komplexe ausbilden.

### 13.2 Photometrische Detektion

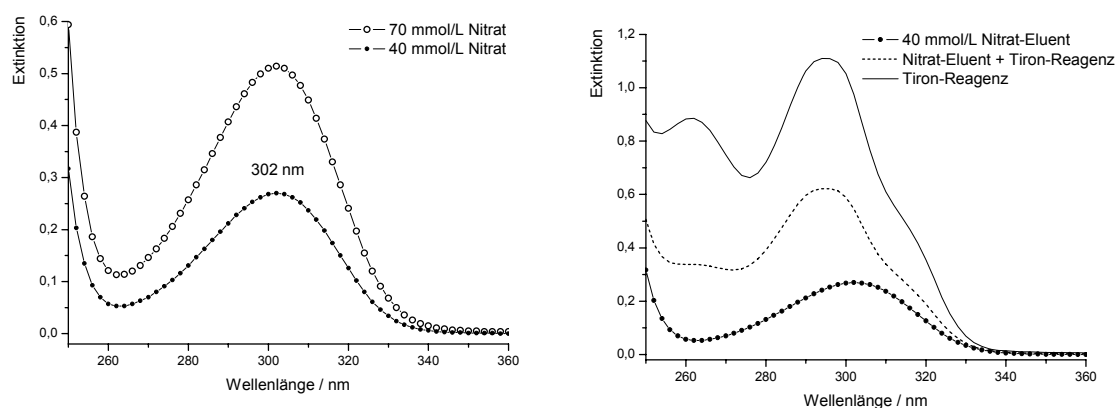
Bevor die Eignung des Tiron als Nachsäulenderivatisierungsreagenz für die Al-Speziesanalytik besprochen wird, sollen zunächst einige grundlegende Experimente zur Charakterisierung des Reagenzes vorangestellt werden. Weiterhin sind auch Misch- bzw. Konkurrenzexperimente von Tiron und Al-Carbonsäure-Spezies in Küvetten möglich, auf deren Leistungsfähigkeit in der Speziesanalytik später eingegangen werden soll.

#### UV-Spektren des Tiron-Reagenzes und des Nitrat-Eluenten

Da die Detektion im UV-Bereich stattfindet, ist in ersten Experimenten zunächst zu prüfen, inwieweit andere Ionen und Verbindungen ebenfalls Absorption in dem untersuchten Bereich zeigen. In Abbildung 13.2 ist zu sehen, dass die Verwendung des Ammoniumnitrateluenten in der UV-Detektion Probleme bereitet, da das Nitrat-Ion eine deutliche Absorption in einem Bereich besitzt, der auch zur Detektion des Al-Tiron-Komplexes verwendet wird. In Teilbild links sind die Spektren von zwei Eluentkonzentrationen gezeigt, die später bei den Experimenten der Nachsäulenderivatisierung eine Rolle spielen. Es wird ein Absorptionsmaximum bei 302 nm gefunden, wobei für 40 mmol/L Nitrat  $E \approx 0,27$  und die für 70 mmol/L Nitrat  $E \approx 0,52$  beträgt. Im Teilbild rechts sind ein Eluent-Spektrum, ein Tiron-Reagenz-Spektrum und ein Misch-Spektrum abgebildet. In dieser Auftragung wird deutlich, dass die Konzentration des Nitrats großen Einfluss auf die Tiron-Detektion nimmt. Als Lösungsansatz zur Vermeidung dieser photometrischen Probleme sind zwei Wege denkbar: Zum einen kann versucht werden, das Experiment nitratfrei zu halten, wobei diese Forderung ein Umstellen auf einen anderen Eluenten (z.B. Perchlorat) verlangt, was aber die Vergleichbarkeit mit der ICP-AES-Kopplung und dem etablierten

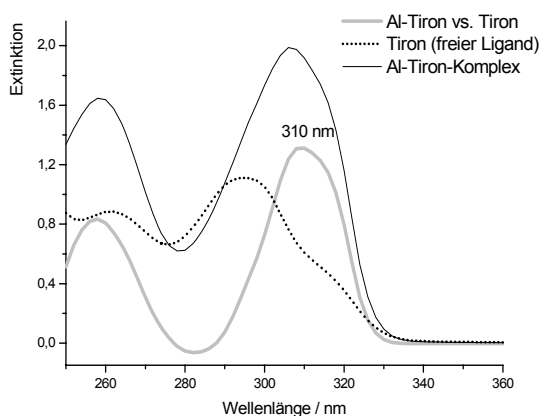


Ammoniumnitrateluenten verschlechtert. Der zweite Ansatz ist, die Nitratkonzentration zu jedem Zeitpunkt konstant zu halten, wodurch sich zwar eine andere Grundabsorption ergibt, diese aber keinen Einfluss mehr auf die gemessene Extinktion nimmt. Dieser Weg erlaubt jedoch nicht mehr die Nutzung von Gradientenprogrammen, die wesentlich zur Trennung der komplexen Gemische mit der IC-ICP-AES-Kopplung beitragen. Neben der Forderung eines isokratischen Eluenten muss weiterhin dafür gesorgt werden, dass auch die injizierte Probe die gleiche Nitrat-Konzentration enthält. Daher wurde zur Herstellung der Modelllösungen ein Aluminiumstandard aus dem Sulfatsalz hergestellt, der keine UV-Absorption in dem betrachteten Bereich von 340 nm bis 280 nm besitzt und zum Auffüllen der Modelllösungen wurde der jeweilige Eluent (z.B. 40 mmol/L) verwendet. Durch diese Arbeitstechnik konnte eine deutliche Verkleinerung der nitratbedingten Störsignale im Bereich der Totzeit erreicht werden.



**Abb. 13.2:** UV-Spektren links: Eluent (40 und 70 mmol/L Nitrat). Rechts: Nitrateluent (40 mmol/L Nitrat), Tiron-Reagenz und Mischung aus Eluent und Tiron-Reagenz. 1-cm-Küvette.

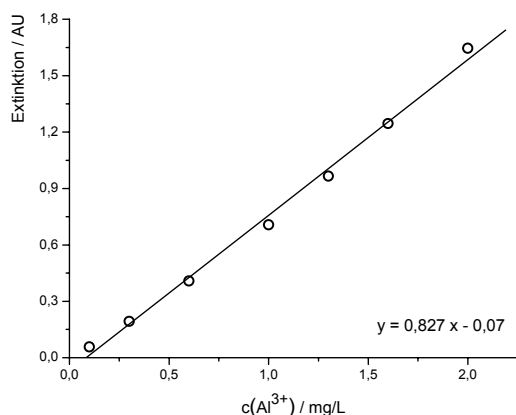
Werden zu einer Tiron-Reagenz-Lösung in einem Ammoniumacetatpuffer mit pH 7 Aluminiumionen gegeben, zeigt sich im Spektrum eine Verschiebung des Absorptionsmaximums und eine deutliche Verstärkung in der Absorption zu längeren Wellenlängen. In Abb. 13.3 sind die Spektren des freien und des im Aluminiumkomplex gebundenen Tironen wiedergegeben. Zusätzlich ist das Differenzspektrum abgebildet, was im Zweistrahlphotometer erhalten wurde, indem als Referenzprobe das ungebundene Tiron-Reagenz Verwendung fand (die gleiche Differenz-Kurve ist auch durch mathematische Subtraktion der Einzelspektren zugänglich). Aus der Differenzmessung ist leicht die maximale Empfindlichkeit des Verfahrens ermittelbar: sie befindet sich bei 310 nm.



**Abb. 13.3:** UV-Spektren von freiem und mit Aluminium gebundenem Tiron in Ammoniumacetatpuffer. 1-cm-Küvette. Zusätzlich dazu ist das gemessene Differenzspektrum (dicke graue Kurve) zu sehen.

### Kalibrationsbereich und Temperatureinfluss der Al-Tiron-Detektion

Für die folgenden Versuche zum Komplexzerfall von Al-Spezies war zunächst der optimale Arbeitsbereich festzulegen, wozu eine Kalibration von Aluminiumionen in Tiron-Reagenz durchgeführt wurde. In Abb. 13.4 ist die Auftragung der gefundenen Extinktionen gegen die Aluminiumkonzentration zu sehen. Es kann gezeigt werden, dass sich die Kalibration bis  $\beta(\text{Al}) = 2 \text{ mg/L}$  bei  $E \approx 1,7$  noch im linearen Bereich befindet.

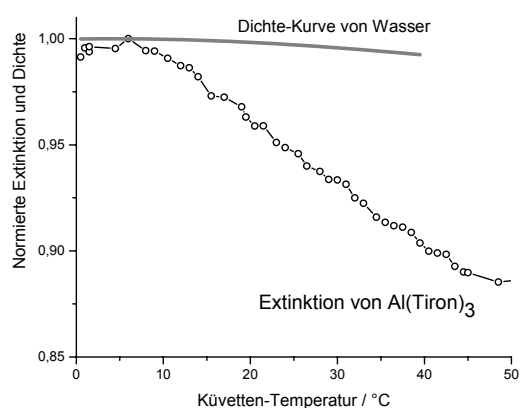


**Abb. 13.4:** Kalibration der UV-Detektion von Aluminium mit Tiron-Reagenz in Ammoniumacetatpuffer.

Um einen möglichst großen dynamischen Bereich des Verfahrens ausnutzen zu können, wurden die folgenden Experimente mit Gehalten von  $\beta(\text{Al}) = 1 \text{ mg/L}$  bis  $1,5 \text{ mg/L}$  durchgeführt.

Neben dieser gewünschten Abhängigkeit der Extinktion von der Aluminiumkonzentration muss ebenfalls der Temperatureinfluss auf die Komplexstabilität des Al-Tiron-Komplexes und damit auf die Höhe der Extinktion berücksichtigt werden. Werden Komplexumbaureaktionen bei verschiedenen Küvettemperaturen verfolgt, könnte eine Nichtbeachtung dieses möglichen Effektes zu einem erheblichen Fehler beitragen. Es hat sich in einem Experiment gezeigt, dass die Extinktion mit zunehmender Küvetten-Temperatur deutlich abnimmt (Abb. 13.5). In der Auftragung wurden die Extinktionen auf den Maximalwert normiert, wobei hier vereinfachend angenommen wird, dass dieser

Temperatureffekt für den gesamten Konzentrationsbereich gleich groß ist. Interessanterweise wurde bei ca. 4 °C eine maximale Extinktion gefunden, weshalb zunächst vermutet wurde, dass dies etwas mit der Temperaturabhängigkeit der Dichte des Wassers zu tun hat. Im Vergleich mit der Dichtekurve (grau) zeigt sich aber, dass dies nicht die Ursache ist. Die Verminderung der Komplexstabilität durch erhöhte Temperatur erscheint daher realistischer. Aus der gefundenen Temperaturabhängigkeit lässt sich nun leicht ein Korrekturfaktor bestimmen, der für vergleichende Absolutbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen verwendet werden kann.



**Abb. 13.5:** Einfluss der Temperatur auf die Extinktion des Al-Tiron-Komplexes

### 13.3 Bestimmung der Stöchiometrie des Al-Tiron-Komplexes

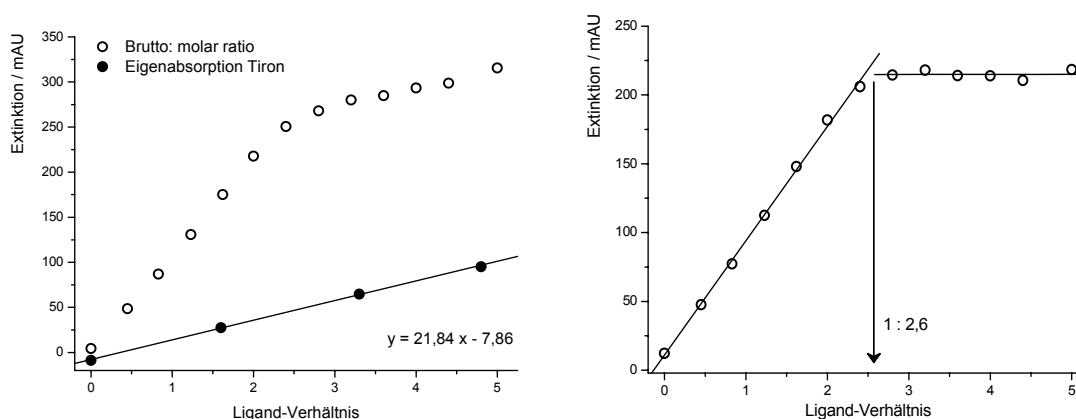
Tiron stellt für Aluminium einen zweizähnigen Liganden dar. Durch die große Neigung des Aluminiums zur Ausbildung oktaedrischer Komplexe wird sich aufgrund der sechs Koordinationsstellen bevorzugt eine 1:3 Stöchiometrie mit dem zweizähnigen Liganden ausbilden. Dabei läuft die Reaktion zwischen Tiron mit Aluminium in drei Stufen ab, weshalb 3 Komplexierungsprodukte entstehen können, die sich miteinander im Gleichgewicht befinden. Liegt das Gleichgewicht deutlich auf der Produktseite, wird sich kaum ungebundenes Tiron in Lösung befinden, solange noch nicht alles Aluminium koordinativ abgesättigt ist.

#### Die *molar-ratio*-Methode

Bei der *molar-ratio*-Methode werden zu einer konstant gehaltenen Metallkonzentration aufsteigende Mengen Ligand angeboten, die zu einem Komplex abreagieren, was zu einer Extinktionsänderung führt. Nachdem der stöchiometrische Faktor ( $AL$ ,  $AL_2$ ,  $AL_3$ , ...)

erreicht ist, kann kein weiterer Ligand im Komplex gebunden werden, wodurch die erreichte Extinktion auf einem konstanten Niveau verbleibt.

Beim Anwenden der *molar-ratio*-Methode auf das Al-Tiron-System muss beachtet werden, dass das freie Tiron bereits eine Grundabsorption aufweist. Durch die stetige Konzentrationserhöhung kommt demnach neben der gewünschten Extinktionsänderung durch Bilden des Aluminiumkomplexes noch eine steigende Grundabsorption hinzu (Abb. 13.6). Um diesen unerwünschten Effekt zu unterbinden, kann zu jeder Al-Tiron-Mischung eine Referenz einer gleichkonzentrierten Tironlösung in den Referenzstrahlengang des Photometers gebracht werden. Dies bedeutet jedoch wesentlich mehr experimenteller Aufwand. Da es sich bei der Extinktionsänderung um einen linearen Zusammenhang handelt, ist es möglich, mit wenigen Proben von ungebundenem Tiron eine Kalibrierfunktion gegen Wasser aufzunehmen. Mit der gefundenen Geradengleichung wird es dann möglich, zu jedem beliebigen Ligandverhältnis die jeweilige Grundabsorption zu errechnen und vom Brutto-Al-Tiron-Wert abzuziehen.

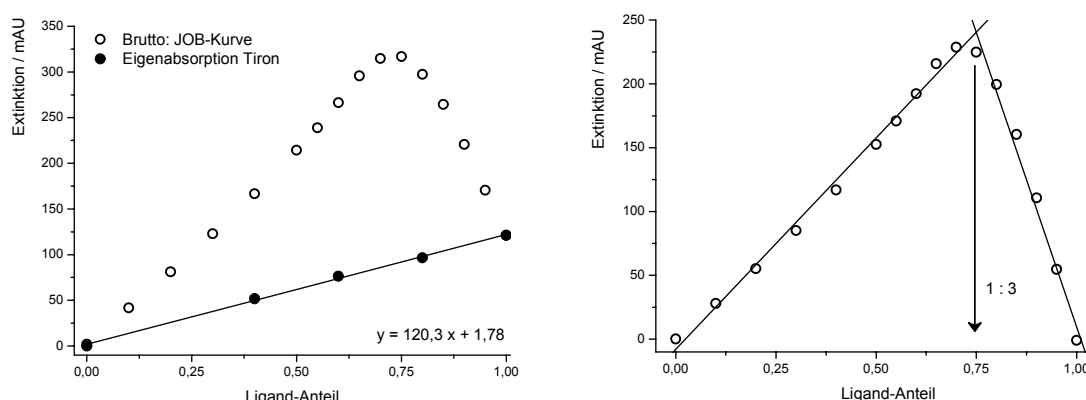


**Abb. 13.6:** *molar-ratio*-Methode mit Al-Tiron-Mischungen. Links: Brutto-Extinktion und lineare Ausgleichsfunktion der Grundabsorption. Rechts: Nettoextinktionen des Al-Tiron-Komplexes mit zwei Ausgleichsgeraden.

Die Netto-Extinktionen der Al-Tiron-Mischungen sind in Abb. 13.6 rechts abgebildet. Es ist zunächst ein linearer Zusammenhang zwischen Extinktion und Ligandzusatz erkennbar, der jedoch ab einem Verhältnis von 1:2,6 abknickt und auf einem konstanten Extinktionsniveau bleibt. Die Abweichung vom idealen Verhältnis 1:3 könnte eventuell durch eine falsche absolute Konzentration der Ausgangsreagenzien verursacht worden sein. Um genauere Ergebnisse zu erhalten müssten im kritischen Bereich von 1:2 bis 1:3 mehr Mischungen gemessen werden.

### Ermitteln der Komplexstöchiometrie nach der JOB-Methode

Alternativ zur *molar-ratio*-Methode kann auch mit der Methode nach JOB die Komplexstöchiometrie bestimmt werden. In ähnlicher Weise wird auch hier das Ligandverhältnis schrittweise variiert, wobei aber die molare Gesamtkonzentration von Aluminium und Ligand in der Summe gleich bleiben. Während die Ligandkonzentration schrittweise um  $x$  erhöht wird, erniedrigt sich die Metallkonzentration jeweils um  $1-x$  Einheiten. Es wird nun erwartet, dass die Extinktion an der Stelle maximal wird, an der auch ein optimales Metall-zu-Ligand-Verhältnis vorliegt ( $ML = 0,5$ ;  $ML_2 = 0,66$ ;  $ML_3 = 0,75$ ).



**Abb. 13.7:** JOB-Methode zur Bestimmung der Komplexstöchiometrie von Al-Tiron-Mischungen.

Für das Al-Tiron-Modell wurden nach der JOB'schen Methode die Extinktionen für verschiedene Mischungsverhältnisse bestimmt, deren Daten in Abb. 13.7 links wiedergegeben werden. Wie bereits bei der *molar-ratio*-Methode erläutert, muss die veränderte Eigenabsorption durch die schrittweise Zunahme des Tiron-Reagenzes berücksichtigt werden. Auch hier wurde zur Korrektur der Extinktionswerte mittels weniger Standards ohne Aluminium eine entsprechende Kalibrierfunktion ermittelt, mit deren Hilfe es möglich wurde, zu jedem Mischungsverhältnis die jeweilige Grundabsorption zu errechnen und vom Brutto-Extinktionswert der JOB-Kurve abzuziehen. Die erhaltenen Netto-Extinktionen sind in Abb. 13.7 rechts wiedergegeben. In dieser Graphik ist gut zu erkennen, dass die Extinktionen von beiden Seiten zu einem maximalen Wert ansteigen, der sich hier bei  $0,75 = 1:3$  befindet.

Neben der Information der Komplexstöchiometrie steckt in den beiden Verfahren auch noch eine gewisse Aussage bezüglich der Komplexstabilität: Je stabiler der gebildete Komplex ist, desto schärfer sind die Knickpunkte in den ermittelten Extinktionswerten zu

sehen. Da in den beiden Experimenten deutliche Knickpunkte zu sehen sind, spricht dies für einen stabilen  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$ -Komplex unter den vorherrschenden Bedingungen (1-molare Ammoniumacetatlösung mit  $\text{pH} \approx 7$ ).

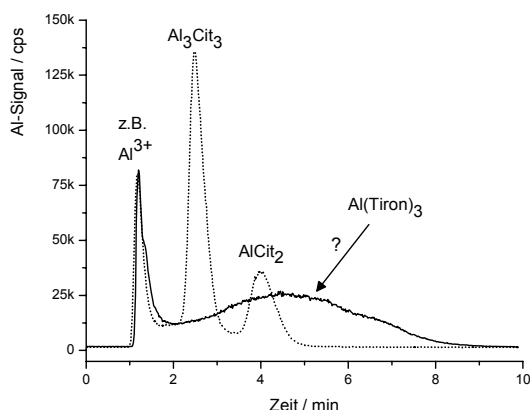
Prinzipiell versagten die beiden Verfahren bei Komplexreaktionen mit nur geringen Stabilitätskonstanten. Aus diesem Grund wird beispielsweise ein großer Überschuss an Ammoniak zur Kupferbestimmung als Kupfertetraminkomplex eingesetzt, da eine stöchiometrische 1:4 Mischung nicht alles Kupfer im Komplex bindet. Als Resultat werden keine scharfen Knickpunkte, sondern abgeflachte Kurven erhalten, bei denen es zunehmend schwer wird, die Ausgleichsgeraden zur Ermittlung des Schnittpunktes sinnvoll zu setzen. Wie dennoch über ein mathematisches Modell aus solchen Kurven die Stöchiometrie ermittelt werden kann, wurde von *Asmus* für die *molar-ratio*-Methode erarbeitet [131].

### Untersuchungen an $\text{Al}(\text{Tiron})_3$ mittels IC-ICP-AES-Kopplung

Die Stabilitätskonstanten und die Ergebnisse aus der *molar-ratio*-Methode und der JOB-Methode deuten auf einen stabilen  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$ -Komplex hin, der als Anion auch mit der entwickelten Ionenchromatographie-Methode trennbar sein sollte. Als Probe wurde eine Lösung von Al und Tiron im Idealverhältnis 1:3 eingesetzt, die mit Ammoniumacetat gepuffert war. Das Ergebnis der Trennung ist in Abb. 13.8 zu sehen. Neben einem relativ schmalen Signal nahe der Totzeit wird ein sehr breites Signal gefunden, bei dem es sich vermutlich um  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$  handeln wird. In einem anderen Chromatogramm wurde unter gleichen experimentellen Bedingungen eine Al-Cit-Modelllösung (1:10 mit  $\text{pH} 4$ ) gemessen, damit die Dimensionen der Signalverbreiterung realistisch eingeschätzt werden können. Zwei Gründe könnten maßgeblich für das schlechte ionenchromatographische Verhalten dieses Komplexes verantwortlich sein: Zunächst ändern sich nach der Injektion die pH-Bedingungen für den Komplex drastisch, da der Ammoniumacetatpuffer durch den chromatographischen Trennprozess vom anionischen Komplexion separiert wird. Kurze Zeit nach der Injektion befindet sich der Komplex in einer leicht sauren Lösung ( $\text{pH} \approx 4$ ), was drastische Konsequenzen für die Komplexstabilität hat (vgl. folgende Tiron-Carbonsäure-Konkurrenzexperimente). Es ist daher anzunehmen, dass das Aluminium, welches nahe der Totzeit gefunden wird, aus bereits auf der Säule zerfallenem Komplex entstanden ist. Die Breite des Signals ist eventuell über den Ladungszustand des Komplexanions erklärbar. Das Tiron-Reagenz verfügt über zwei Sulfonsäuregruppen,

welche als stark sauer eingestuft werden dürfen und bei einem pH 4 oder 7 deprotoniert vorliegen werden. Ein vollkommen deprotonierter  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$ -Komplex wäre demnach (9–) geladen, was aus elektrostatischen Gründen als problematisch anzusehen ist. Als andere extreme Möglichkeit ist ein vollkommen protonierter Komplex hingegen nur (3–) geladen, was jedoch bei den betreffenden pH-Werten unwahrscheinlich ist. Daher wird vermutet, dass sich die Ladung zwischen den beiden Extrema bewegt und empfindlich vom äußeren pH-Wert und der Ionenstärke abhängen wird. Bei einem so variablen Ladungsbereich darf angenommen werden, dass sich dies auch auf die Trennung in der Ionenchromatographie stark auswirken wird.

Es lässt sich hieraus folgern, dass der  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$ -Komplex nicht mit dem Carbonsäure-Trennsystem mittels Ionenchromatographie befriedigend analysiert werden kann und dass die gute Stabilität des Komplexes nur für einen gewissen pH-Bereich gültig ist.



**Abb. 13.8:** Ionenchromatographische Trennungen einer  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$ -Lösung und einer Al-Cit-Modelllösung.

### 13.4 Konkurrenzexperimente mit Carbonsäuren und $\text{Al}(\text{Tiron})_3$

Werden 1 eq Aluminium und 3 eq Tiron gemischt, so entsteht der beschriebene 1:3-Komplex, der über UV-Detektion quantifiziert werden kann. Wenn nun ein zweiter Ligand in das System eingebracht wird, so kann neben dem  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$  über eine Umkomplexierungsreaktion auch ein Komplex  $\text{Al}_x(\text{Carbonsäure})_y$  gebildet werden. Ist dies der Fall, so nimmt der Gehalt an  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$  ab und freies Tiron ist in Lösung vorhanden, welches eine andere Absorption besitzt. Über die Änderung der Absorption lässt sich demnach bestimmen, wie viel Aluminium aus dem ursprünglichen Komplex umkomplexiert wurde. Als wichtige Einflussgrößen sind hierbei die Quantität und die Qualität des zugesetzten Liganden zu nennen. Ziel dieser Versuchsreihe ist es, Carbonsäuren in ihrer Komplexbildungsstärke zu Aluminium einzustufen, wobei beachtet werden muss, dass die gewonnenen Daten zunächst nur unter speziellen Bedingungen ihre

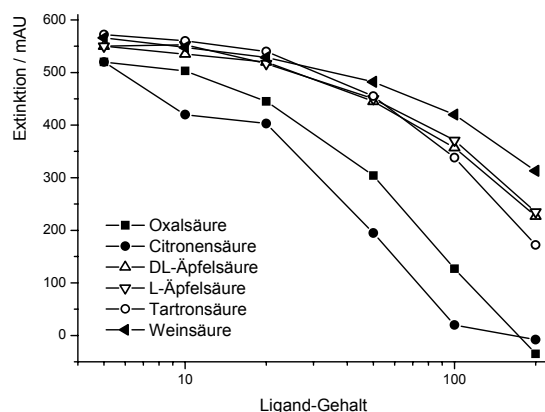
Gültigkeit besitzen (Konkurrenz zu Tiron in 1-molarer Ammoniumacetatlösung bei  $\text{pH} \approx 7$ ). Der pH-Wert des Systems darf nicht außer Acht gelassen werden, worauf im Folgenden näher eingegangen werden soll.

### Komplexierungspotential von sechs Carbonsäuren

In einer ersten Versuchsreihe wurden aufsteigende Gehalte von sechs Carbonsäuren mit  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$  konstanter Konzentration gemischt und deren Extinktion nach 1 d Reaktionszeit bestimmt (Abb. 13.9). Über die Zeit von 1 d bei Raumtemperatur soll erreicht werden, dass sich das untersuchte System im Gleichgewichtszustand befindet, damit thermodynamische Parameter ermittelt werden können. Es wurde ein Carbonsäure-Ligand-Bereich von 1:5 bis 1:200 untersucht, wobei festgestellt werden kann, dass mit zunehmendem Gehalt an Carbonsäure der  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$ -Gehalt abnimmt. Besonders deutlich fallen die Abnahmen bei der Citronensäure und der Oxalsäure aus, was auf stabile Alternativ-Komplexe schließen lässt. Es muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass sich der Ligand-Gehalt auf die molare Gesamtmenge der Carbonsäure bezieht und dass keine Rücksicht auf die verschiedenartig vorhandenen funktionellen Gruppen genommen wird. So besitzt Oxalsäure nur zwei, Citronensäure jedoch vier komplexbildende Gruppen. Würde dies mitberücksichtigt werden, so besäße Oxalsäure vergleichbare Komplexierungseigenschaften wie Citronensäure. Da es jedoch bislang ungeklärt bleibt, aus welche Stöchiometrien die gebildeten Komplexe der sechs Carbonsäuren bestehen (eventuell sind sogar Mischkomplexe mit Tiron denkbar), wird auf eine Anpassung bezüglich der funktionellen Gruppen verzichtet.

Bei einer vergleichbaren Menge an Carbonsäure-Konkurrent (z.B.  $\text{Al}:\text{Tiron} = 1:5$ ) zur Tiron-Konzentration sollte sich bei ähnlichen Komplexstabilitätskonstanten eine Extinktion  $E_{\text{NEU}} = \frac{1}{2} E_{\text{MAX}}$  bilden, da sich gleiche Mengen Al auf beide Spezies aufteilen. In dem Experiment zeigt sich bei einem Verhältnis von 1:5 eine nur schwach verringerte Extinktion; dies weist auf eine ausgesprochen hohe Stabilität des Al-Tiron-Komplexes unter den gegebenen Bedingungen hin. Einzig Citronensäure und Oxalsäure führen zu einer merklichen Konkurrenzreaktion.





**Abb. 13.9:** Konkurrenzexperiment zwischen  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$  und diversen zugesetzten Carbonsäuren.

In Tabelle 13.1 sind die relativen Gehalte an umkomplexiertem Al aus dem  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$ -Komplex aufgelistet. Es handelt sich hierbei um eine Konkurrenz zwischen 3 eq Tiron und  $x$  eq Carbonsäure in Bezug auf 1 eq Aluminium. Aufgrund der nicht beachteten pH-Wert-Verschiebung, die im folgenden Abschnitt näher beschrieben werden soll, sind die gefundenen Gehalte an Al-Carbonsäure-Komplexen höher als bei gleich bleibendem pH-Wert. Zusätzlich führt die pH-Änderung zu einer grundsätzlichen Veränderung des Absorptionsspektrums, weshalb auch Werte über 100% ermittelt werden können. Daher sollen die präsentierten Zahlen hier eher einen Trend für die jeweilige Carbonsäure anzeigen und einen Vergleich untereinander ermöglichen.

**Tabelle 13.1:** Al-Carbonsäure-Gehalt mit zunehmender Ligandmenge.

eq. Ligand	Oxalat	Citrat	L-Malat	DL-Malat	Tartronat	Tartrat
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
5	8,0	8,0	2,7	2,7	-1,2	-0,2
10	11,0	25,7	5,3	2,1	0,9	3,0
20	21,2	28,7	8,0	8,5	4,4	6,4
50	46,2	65,5	21,2	20,4	19,5	14,7
100	77,5	96,5	36,8	34,3	40,2	25,7
200	106,2	101,4	59,8	58,4	69,6	44,6

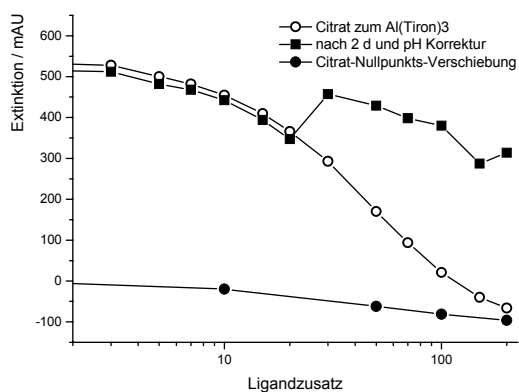
Mit zunehmend höheren Carbonsäuregehalten konnte ein deutlicher Ligandaustausch festgestellt werden, der für Citronensäure und Oxalsäure bei einem Ligandverhältnis von 1:200 anscheinend den 100%-Wert erreicht. Aus den gewonnenen Ergebnissen lässt sich für die untersuchten Carbonsäuren folgende Komplexierungspotential-Reihenfolge aufstellen:

*Weinsäure < DL- u. L-Äpfelsäure, Tartronsäure << Oxalsäure < Citronensäure*

Diese Reihe führt zu einer realistischen Einschätzung in den Komplexeigenschaften und bestätigt die Dominanz von Al-Citrat-Komplexen (z.B. im Hortensienessig).

### Der Einfluss der pH-Änderung auf die Gleichgewichtslage

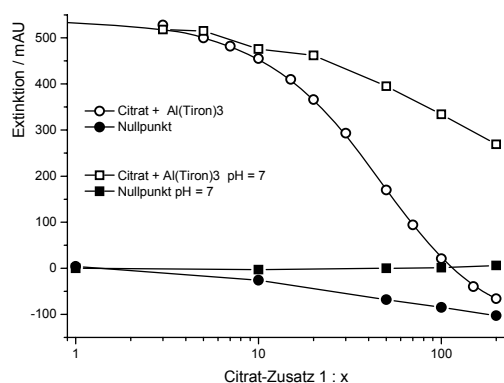
Bei dem in Abb. 13.9 durchgeführten Experiment wurde neben einer Erhöhung der Ligandkonzentration gleichzeitig auch über die eingebrachte Säure der pH-Wert abgesenkt. Dies führte zu einer zusätzlichen Destabilisierung des  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$ -Komplexes, weshalb die Werte der Gleichgewichtsverschiebungen zu hoch sind. Als Beweis für den starken pH-Einfluss kann Abb. 13.10 herangezogen werden. Hier wurde in einer weiteren Messreihe das Komplexbildungspotential von Citronensäure in Konkurrenz zum Tironliganden untersucht. Zusätzlich wurden Referenzlösungen mit gleicher Tiron- und Carbonsäurekonzentration, aber ohne einen Zusatz von Aluminium hergestellt. An dem Absinken der Referenz-Extinktionen und negativen Extinktionen für die Konkurrenzexperimente kann geschlossen werden, dass es eine prinzipielle Störung im Experiment geben muss. Tatsächlich kann durch nachträgliches Einstellen auf  $\text{pH} \approx 7$  der bereits gemessenen Lösungen gezeigt werden, dass die Extinktion wieder zunimmt und Tiron als Komplexpartner an Bedeutung gewinnt.



**Abb. 13.10:** Einfluss des pH-Wertes auf die Stabilität des  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$ -Komplexes und die Absorptionseigenschaften des Reagenzes bei einem Citrat-Konkurrenzexperiment.

### Bestimmen des Citrat-Komplexierungs-Potentials unter pH-neutralen Bedingungen

Aufgrund der gemachten Erfahrungen wurde zur Vermeidung einer zu starken pH-Absenkung zunächst die Carbonsäure mittels Ammoniak auf einen neutralen pH-Wert gebracht. Da nun keine Übermäßig große Protonenkonzentration mehr vorliegt, konnte der pH-Wert durch den Ammoniumacetat-Puffer im gewünschten Bereich gehalten werden. Das experimentelle Ergebnis dieser Konkurrenzbestimmung mit Citronensäure wird in Abb. 13.11 zusammen mit dem Experiment mit pH-Verschiebung wiedergegeben.



**Abb. 13.11:** Konkurrenzexperiment unter pH-neutralen Bedingungen und nicht pH-neutralen Bedingungen.

Aus der Ermittlung des Komplexbildungspotentials unter pH-neutralen Bedingungen ergibt sich für den Al-Citrat-Speziesgehalt:

Al:Tiron:Citrat:      1:3:3 = 6%                      1:3:10 = 14%                      1:3:100 = 40%

### 13.5 Komplexzerfalls-Experimente mit UV-Tiron-Detektion

Im vorangegangenen Abschnitt wurde eine  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$ -Lösung mit unterschiedlichen Gehalten an verschiedenen Carbonsäuren versetzt und über die Verringerung der Extinktion wurden Aussagen über das Komplexbildungspotential der betreffenden Carbonsäure getroffen. Dabei wurde nicht weiter auf eine Charakterisierung der erhaltenen Komplexe eingegangen.

Ein etwas anderer Ansatz soll nun verfolgt werden: Die bereits verfügbaren kristallinen Aluminiumspezies der Citronen- und Äpfelsäure erfahren nach dem Auflösen in Wasser teilweise eine Komplexumwandlung. Zerfällt ein solcher Komplex und ist freies Tiron zugegen, so kann sich ein stabiler Al-Tiron-Komplex bilden. Unter der Annahme eines Überschusses an Tiron-Reagenz und einer vollkommenen Umsetzung mit diesem Liganden darf die erhaltene Extinktion zur Ermittlung der Zerfallsrate verwendet werden. Bei Versuchen wurde gefunden, dass sich nach genügend Äquilibrierungszeit (einige Tage) das gesamte Aluminium, anfangs im Carbonsäurekomplex gebunden, letztlich im Tiron-Komplex wiederfindet. Möglich sind solche Experimente bei bekanntem Molgewicht des eingesetzten Spezieskristalls und unter Zuhilfenahme der ermittelten Kalibration von Aluminium im Tiron-Reagenz (Abb. 13.4). Diese Experimente untermauern die in den Konkurrenz-Versuchen erhaltenen Ergebnisse: Bei gleich hoher Ligandkonzentration von Tiron und Carbonsäure bildet sich fast ausschließlich der Tiron-Komplex.

### **Kinetische Zerfallsuntersuchungen mittels UV-Tiron-Detektion**

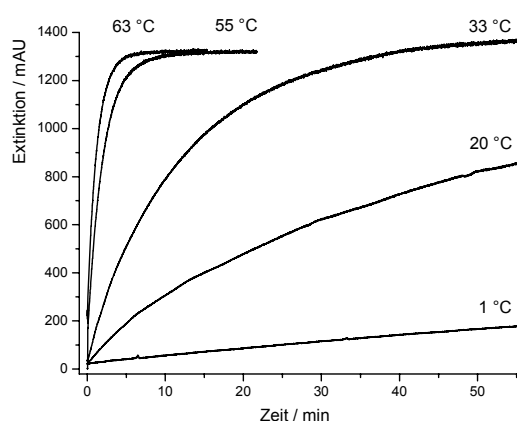
Die beschriebene Methode eignet sich auch in besonderer Weise zur Verfolgung des Speziesabbaus. Dazu wird eine abgewogene Menge einer kristallinen Al-Carbonsäure-Spezies zügig in kaltem Wasser gelöst und ein bestimmter Teil dann mit dem Tiron-Reagenz in einer Küvette vermischt. Über eine zeitliche Aufnahme der sich ändernden Extinktion lässt sich nun leicht der Zerfallsprozess verfolgen. Dabei startet das Experiment mit komplett in der Carbonsäure-Spezies gebundenem Aluminium, was dazu führt, dass das gesamte Tiron, wie in der Referenzküvette, ungebunden vorliegt. Die Anfangsextinktion ist daher idealerweise Null. Am Ende der Reaktion hat sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt und eine gleich bleibende maximale Extinktion wird erhalten. Aufgrund der durchgeführten Experimente zum optimalen Konzentrationsbereich wurde versucht, den Aluminiumgehalt auf ca. 1 mg/L bis 2 mg/L einzustellen, was zu einer guten Ausnutzung des photometrischen Bereichs führt. Mit Hilfe des temperierbaren Küvettenhalters des verwendeten Photometers (ZEISS DRM 10) ist es möglich, den Komplexzerfall bei verschiedenen Temperaturen zu verfolgen. Hierbei wird mit dem Erhöhen der Küvettemperatur bei jeder Spezies auch eine Erhöhung des Komplexzerfalls beobachtet.

Eine wichtige Frage, die sich in diesem Zusammenhang stellt, ist die Rolle des Tiron-Liganden beim Komplexzerfall. Eine Möglichkeit ist ein Mechanismus, bei dem Tiron ohne aktive Beteiligung am Zerfall ist, bis sich freies Aluminium gebildet hat, was es dann in einer schnellen zweiten Reaktion im  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$ -Komplex bindet. Ein analoger Sachverhalt kann in den Substitutionsreaktionen der organischen Chemie gefunden werden, bei denen ein solcher Reaktionsverlauf als  $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion bezeichnet wird. Auf der anderen Seite ist auch ein Mechanismus nach  $\text{S}_{\text{N}}2$  denkbar, bei dem Tiron aktiv aus einem mäßig stabilen Komplex Aluminium über eine Ligandverdrängung bindet. Aus den folgenden Zerfallsbeobachtungen lässt sich folgern, dass beide Varianten möglich sind.

### **Komplexzerfall von $\text{Al}_4\text{Malat}_6$**

Die in Wasser gelöste Spezies zerfällt komplett, was mittels Anionenchromatographie untersucht werden kann. Hierbei entsteht über einige Zwischenstufen letztendlich eine neue Hauptspezies ( $\approx 90\%$  Speziesgehalt) in einer äquilibrierten Lösung. Wird das gleiche Experiment in einer Tiron-Reagenz-Lösung durchgeführt, so können sich kaum neue

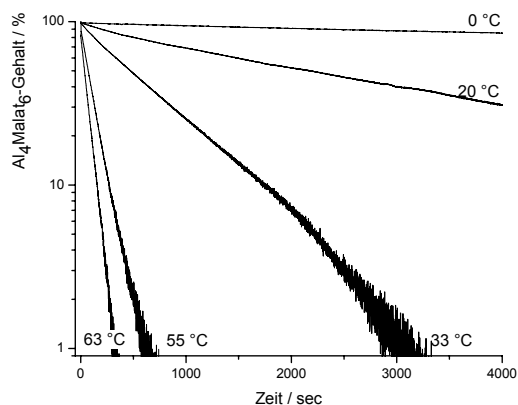
Malat-Spezies ausbilden, da der  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$ -Komplex um Größenordnungen stabiler ist. Die erhaltenen Extinktionsänderungen bei verschiedenen Zerfallstemperaturen sind in Abb. 13.12 zu sehen. Es handelt sich hierbei um bereits korrigierte Messdaten aus den erhaltenen Rohextinktionen. Da jede Messung durch frisches Lösen der kristallinen Spezies erfolgen muss, sind geringfügig andere absolute Al-Gehalte nicht zu vermeiden. Zur Korrektur der erhaltenen Extinktionen werden die jeweiligen Al-Gehalte mittels eines Faktors auf eine Gehaltsangabe angepasst. Zusätzlich wird die gefundene Extinktionsverschiebung durch unterschiedliche Küvettentemperaturen berücksichtigt, indem der jeweilige Temperaturfaktor eingerechnet wird. In Abb. 13.12 sind diese Umrechnungen nur für die Zerfallskurven von 1 °C und 20 °C relevant, da ab 33 °C die End-Extinktionen während der Messung erreicht werden, die eine bequemere Normierung zulassen.



**Abb. 13.12:** Zunahme von  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$  aus dem Zerfall von  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$  bei verschiedenen Küvetten-temperaturen.

Die Messkurven in Abb. 13.12 zeigen zunächst nur die Zunahme des  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$ -Komplexes. Um zu der Komplexzerfalls-Kurve zu gelangen, müssen die Daten angepasst werden (z.B. auf 100%), wobei dann gilt:  $\text{Al}(\text{Malat}) = 100 - \text{Al}(\text{Tiron})$

Weiterhin bietet sich eine halblogarithmische Auftragung an, bei der aus den Zerfallskurven dann lineare Abhängigkeiten resultieren. Letztendlich ist die Zeitachse zu Sekunden konvertiert worden, was für die nachfolgenden kinetischen Betrachtungen von Vorteil ist.

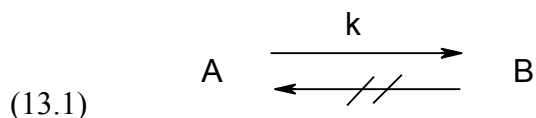


**Abb. 13.13:** Konzentrationsabnahme von  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$  durch Komplexzerfall.

### Kinetische Untersuchung des Komplexabbaus von $\text{Al}_4\text{Malat}_6$

Aus den durchgeführten Experimenten lassen sich einige physikalisch-chemische Größen bestimmen (Kontrolle des Geschwindigkeitsgesetzes, Ermitteln von Zerfallskonstanten und über das Anwenden der *ARRHENIUS*Gleichung die Bestimmung der Aktivierungsenergie und der Aktionskonstante).

Wird angenommen, dass der Komplexzerfall nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung erfolgt und dass keine Rückreaktion möglich ist, kann folgende allgemeine Reaktionsgleichung aufgestellt werden:



Die Änderung der Konzentration über die Zeit lässt sich mit folgender Gleichung ausdrücken:

$$(13.2) \quad \frac{dc_A}{dt} = -k \cdot c_A$$

Durch Umstellen der Parameter  $dt$  und  $c_A$  wird folgendes Geschwindigkeitsgesetz erhalten:

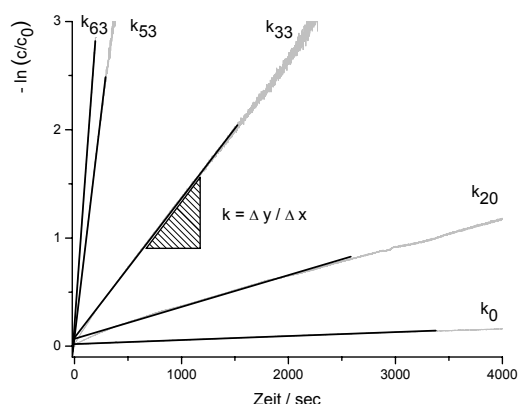
$$(13.3) \quad \frac{dc_A}{c_A} = -k \cdot dt$$

Nach der Integration beider Seiten ergibt sich folgende Gleichung:

$$(13.4) \quad \int \frac{dc_A}{c_A} = \int -k \cdot dt \Rightarrow \ln \frac{c_A}{c_{A,0}} = -k \cdot t$$

Der  $k$ -Wert lässt sich nun aus den Daten der Abb. 13.13 ermitteln, indem  $-\ln(c_A/c_{A0})$  gegen die Zeit aufgetragen wird. Durch die Ermittlung der erhaltenen Geradensteigung wird die Geschwindigkeitskonstante  $k$  bestimmt. In Abb. 13.14 ist diese Auftragung mit den

Regressionsgeraden und einem exemplarischen Steigungsdreieck für die fünf untersuchten Temperaturen zu sehen. Die Geschwindigkeitskonstanten und weitere Parameter sind in Tabelle 13.2 wiedergegeben.



**Abb. 13.14:** Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten  $k_T$  aus den Regressionssteigungen für verschiedene Temperaturen mit exemplarischem Steigungsdreieck.

Aus der Auftragung wird ersichtlich, dass es sich um eine Reaktion 1. Ordnung handelt, da die Zerfallsgeschwindigkeit bei einer gegebenen Temperatur über den gesamten Konzentrationsbereich bei allen Experimenten gleich bleibt. Dies bedeutet auch, dass die hohe Konzentration an Ammoniumacetat, das Vorhandensein des Tironliganden und die eventuell auch auftretenden neuen Spezies keinen Einfluss auf den Zerfall nehmen. Diese Einschätzung steht auch im Einklang mit dem Komplexaufbau der  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Spezies, bei der die Carbonsäure-Liganden sämtliche Koordinationsstellen der verknüpften Oktaeder besetzen und somit keine freien Stellen (z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ - oder  $\text{OH}$ -Liganden) vorhanden sind.

Eine anschauliche Größe bei der Betrachtung des Komplexzerfalls stellt die Halbwertszeit dar. Der Wert  $t_{1/2}$  lässt sich durch Einsetzen der jeweiligen Geschwindigkeitskonstante  $k$  in die oben hergeleitete und nach  $t$  aufgelöste Gleichung erhalten:

$$(13.5) \quad t_{1/2} = -\frac{\ln 0,5}{k}$$

Die ermittelten Halbwertszeiten sind in Tabelle 13.2 für den  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Zerfall wiedergegeben. Hierbei wird ersichtlich, dass die Temperatur einen großen Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit des gelösten Komplexes hat. Während sich bei 60 °C nach 1 min die Spezies halb abgebaut hat, sind bei Raumtemperatur 40 min nötig. Für den Zerfall bei 0 °C findet man  $t(1/2) = 5 \text{ h } 12 \text{ min}$ , was gut mit den Messungen mit der IC-ICP-AES-Methode übereinstimmt, da in entsprechenden Experimenten eine Halbwertszeit von 5 h 30 min gefunden wurde.

**Tabelle 13.2:** Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten und weitere Parameter des  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Zerfalls.

$T / ^\circ\text{C}$	$T / \text{K}$	$k / 1/\text{s}$	$t(1/2) / \text{s}$	$(1/T_0 - 1/T)$	$-\log(k/k_0)$	Aktionskonst. $A / 1/\text{s}$
1	274	0,000037	18698	0	0	4,28E+09
20	293	0,000294	2360	0,000237	2,06894	4,16E+09
33	306	0,00129	537	0,000382	3,54878	5,05E+09
55	328	0,00826	84	0,000601	5,40556	4,62E+09
63	336	0,01355	51	0,000673	5,90053	3,98E+09

Die Geschwindigkeit einer Reaktion hängt unter anderem von der Aktivierungsenergie und der Häufigkeit der Stöße der Teilchen ab. In diesem Zusammenhang kann die **ARRHENIUS**gleichung herangezogen werden, die einen einfachen Zugang zur Stoßtheorie ermöglicht und hier zur Ermittlung von  $E_A$  eingesetzt wird. Nach **ARRHENIUS** hängt die Geschwindigkeitskonstante  $k$  einer Reaktion folgendermaßen von der Temperatur und der Aktivierungsenergie ab:

$$(13.6) \quad k = \text{const} \cdot \sqrt{T} \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$$

Hierbei steht  $E_A$  für die molare Aktivierungsenergie, im Faktor *const* ist hauptsächlich der Stoßquerschnitt der beteiligten Moleküle berücksichtigt. Da der Exponentialfaktor (**ARRHENIUS**-Faktor) wesentlich stärker temperaturabhängig als der Faktor  $\sqrt{T}$  ist, kann dieser relativ dazu vernachlässigt werden und mit in den präexponentiellen Faktor  $A$  (= Aktionskonstante oder Frequenzfaktor) gezogen werden.

$$(13.7) \quad k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$$

Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie  $E_A$  werden für mindestens zwei Temperaturen die entsprechenden  $k$ -Werte nach folgender Gleichung ins Verhältnis gesetzt:

$$(13.8) \quad \frac{k}{k_0} = \frac{e^{-\frac{E_A}{RT}}}{e^{-\frac{E_A}{RT_0}}} = e^{\left[ \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \right]}$$

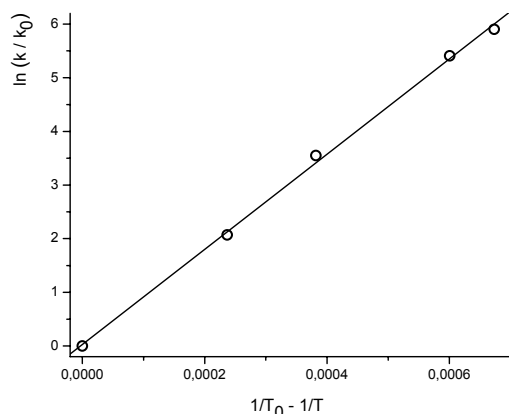
Logarithmieren führt zu:

$$(13.9) \quad \ln \frac{k}{k_0} = \frac{E_A}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

Nun kann  $E_A$  durch Auftragen von  $\ln(k/k_0)$  gegen  $(1/T_0 - 1/T)$  und Multiplizieren der erhaltenen Geradensteigung mit  $R$  berechnet werden. Für die erhaltenen  $k$ -Werte aus

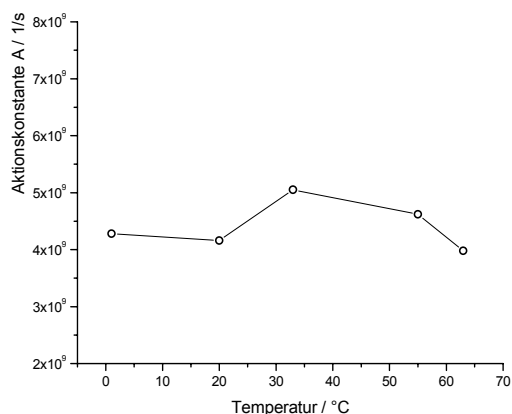


Abb. 13.14 wird in Abb. 13.15 eine Steigung von  $E_A/R = 8872 \text{ K}$  gefunden und nach Multiplikation mit  $R$  wird  $E_A = 73,8 \text{ kJ/mol}$  erhalten.



**Abb. 13.15:** Ermittlung der Aktivierungsenergie des Komplexzerfalls von  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ .

Nachdem die Aktivierungsenergie ermittelt ist, kann durch Umstellen der ARRHENIUSgleichung für jeden  $k$ -Wert der dazugehörige  $A$ -Wert ermittelt werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13.2 enthalten, die graphische Auftragung der Werte ist in Abb. 13.16 zu sehen.



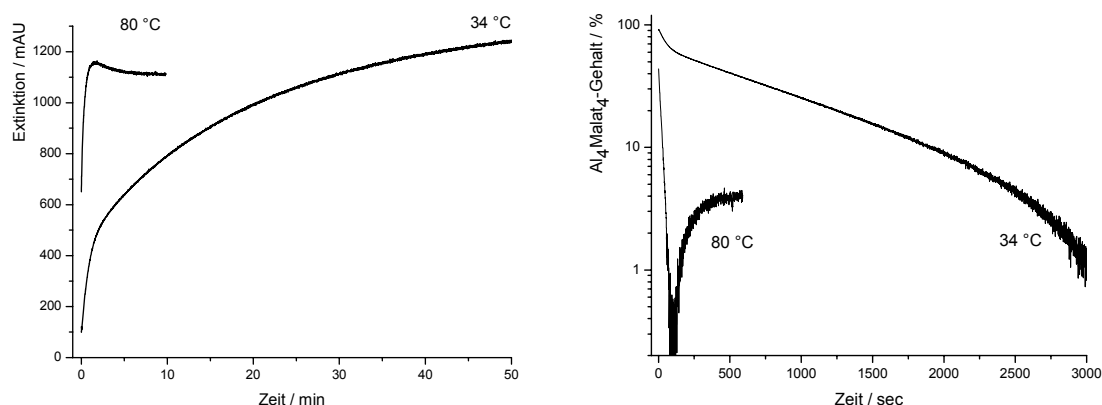
**Abb. 13.16:** Auftragung der erhaltenen Aktionskonstanten beim Komplexzerfall von  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ .

### Vergleich dieser Zerfallsstudien mit der IC-ICP-AES-Methode

In Kapitel 9 sind die Ergebnisse aus den Zerfallsmessungen mit der IC-ICP-AES-Methode wiedergegeben. Ein Vergleich der Ergebnisse beider Methoden kann zu tieferen Einblicken in den Komplexzerfalls-Mechanismus führen. Neben einer grundsätzlich anderen Detektionsart liegen vor allem durch das Vorhandensein des stark komplexierenden Tiron-Liganden und der hohen Ionenstärke des Puffers andere Ausgangsbedingungen vor.

### Komplexzerfall von Imi- $\text{Al}_4\text{Malat}_4$

Im Gegensatz zur  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Spezies handelt es sich bei dem  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Anion um eine in Lösung thermodynamisch stabile Spezies. In vielen Modellen stellt dieses Anion die Hauptspezies dar. Dennoch kommt es nach dem Auflösen eines speziesreinen Kristalls in Wasser zu Komplexumbaureaktionen, die letztlich in einem neuen Gleichgewichtszustand mit verschiedenen Komplexen enden. Eine solche Gleichgewichtseinstellung darf unter den UV-Tiron-Bedingungen nicht erwartet werden, da das überschüssig vorhandene Tiron ständig freiwerdendes Aluminium abzieht und so letztlich praktisch alles Aluminium an sich bindet. Hier ist, im Vergleich mit der Ionenchromatographie-Methode, ein anderes Ergebnis zu erwarten, da es sich um ein stark von Tiron dominiertes Speziesgleichgewicht handelt. Für die experimentelle Ausführung stehen die zwei kristallinen Spezies  $\text{Al-Al}_4\text{Malat}_4$  und  $\text{Imi-Al}_4\text{Malat}_4$  zur Verfügung. Aufgrund des kationisch vorliegenden Aluminiums in der ersten Spezies sowie einer nicht vollständig aufklärbaren Stöchiometrie, wird die definierte Imidazol-Spezies verwendet. Dieses Salz vereinfacht die Auswertung, da das gesamte mit Tiron detektierte Aluminium aus dem Komplexzerfall stammt und nicht auf kationisches Aluminium zurückgeführt werden muss.

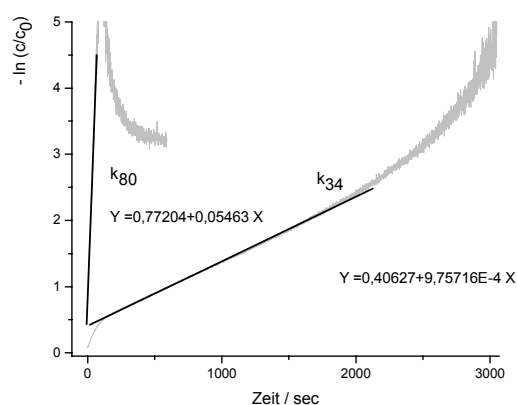


**Abb. 13.17:** Zerfall von Imi- $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  mittels UV-Tiron-Methode bei zwei Zerfallstemperaturen.

In Abb. 13.17 sind die Zerfallsreihen für zwei Temperaturen (34°C u. 80 °C) gezeigt. Links ist die Extinktionsänderung gegen die Zeit aufgetragen, die ein Indikator für den sich bildenden  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$ -Komplex ist. Auf der rechten Seite ist der zeitliche Abbau von Imi- $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  in halblogarithmischer Auftragung zu sehen. Die beiden Zerfälle zeigen, dass es sich hier wohl nicht um eine Reaktion erster Ordnung handeln wird: Zum einen ist bei dem 80 °C-Zerfall deutlich zu sehen, dass die Extinktion nach dem Überschreiten eines Maximums wieder leicht absinkt. Dies lässt vermuten, dass neben dem anfänglichen  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$ -Komplex sich langsam ein relativ stabiles Ion ausbilden wird. Zum zweiten

kann bei der 34 °C-Kurve deutlich im Anfangsbereich ein Knick beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass die Geschwindigkeitskonstante  $k$  für den Zerfall nicht unabhängig von anderen in der Lösung vorliegenden Verbindungen sein wird.

Obwohl nicht mehr als zwei Messungen zu diesem Komplexzerfall vorhanden sind, soll versucht werden, über eine kinetische Betrachtung analog zum  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Zerfall die Geschwindigkeitskonstanten  $k$ , die Aktivierungsenergie  $E_A$  und die Aktionskonstanten  $A$  zu ermitteln. Dazu werden Rechenschritte durchgeführt, die beim  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Zerfall besprochen worden sind. In Abb. 13.18 ist die Auftragung zur Ermittlung der  $k$ -Werte zu sehen. Da es im Zerfall Bereiche gibt, die annähernd linear verlaufen, wird die Steigung in diesem Bereich bestimmt und dabei angenommen, dass der Zerfall nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung verläuft.



**Abb. 13.18:** Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für den  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Zerfall.

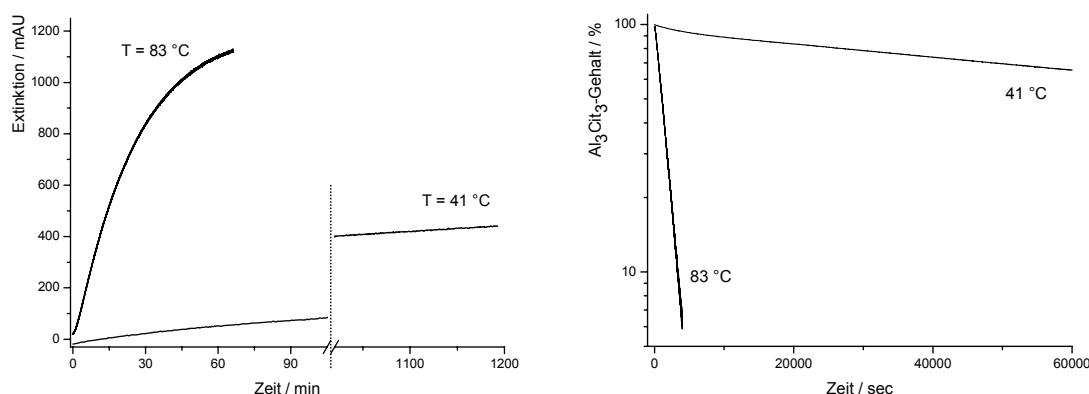
Für die erhaltenen  $k$ -Werte aus Abb. 13.18 wird durch geeignete Auftragung (siehe  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ ) eine Steigung von  $E_A/R = 9493 \text{ K}$  gefunden und nach Multiplikation mit  $R$  wird  $E_A = 78,9 \text{ kJ/mol}$  erhalten. Die Aktivierungsenergie liegt damit in der gleichen Größenordnung wie beim  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ . Es muss jedoch betont werden, dass hier der Tiron-Einfluss von entscheidender Bedeutung ist, da das  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Anion in einer Lösung normalerweise zu einem großen Teil bestehen bleibt bzw. die thermodynamische Hauptspezies ausmacht.

**Tabelle 13.3:** Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten und weitere Parameter des  $\text{Imi-Al}_4\text{Malat}_4$ -Zerfalls.

$T / ^\circ\text{C}$	$T / \text{K}$	$k / 1/\text{s}$	$t(1/2) / \text{s}$	$(1/T_\sigma - 1/T)$	$-\log(k/k_0)$	Aktionskonst. $A / 1/\text{s}$
34	307	0,000976	710	0	0	2,62E+10
80	353	0,0546	12,7	0,000424	4,0249	2,61E+10

### Komplexzerfall von $\text{Al}_3\text{Cit}_3$

Bei dem  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Anion handelt es sich um eine sehr stabile Spezies, die nur langsam nach dem Auflösen in Wasser zerfällt und am Ende im Gleichgewicht mit  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  steht (ca. 50:50). Mit Tiron steht jedoch trotz der guten Stabilität der beiden Citrat-Komplexe ein noch stärkerer Aluminiumligand zur Verfügung, der letztlich praktisch das gesamte Aluminium als  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$ -Komplex gebunden hält. Daher wird hier stark in das sich ausbildende Gleichgewicht eingegriffen und es darf vermutet werden, dass praktisch kein  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  aus dem Zerfall entstehen kann. Auch für  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  wurde der Zerfall bei zwei Temperaturen untersucht (83 °C u. 41 °C). In Abb. 13.19 ist links die Zunahme von  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$  zu sehen, rechts ist der Abbau der Spezies über die Zeit wiedergegeben. Zur Erhöhung der Anschaulichkeit wurde links die Zeit-Achse unterbrochen, da bei 41 °C der Komplexabbau länger als einen Tag dauert.



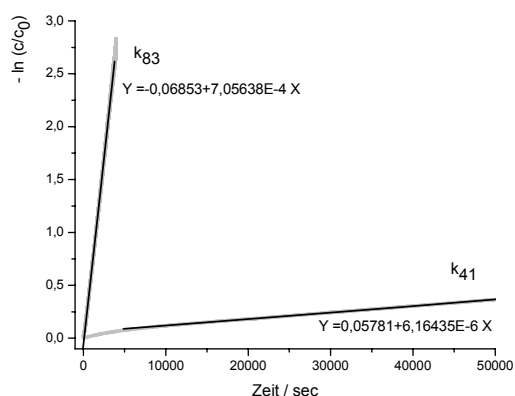
**Abb. 13.19:** Zerfallsanalyse von  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  mittels UV-Tiron-Methode.

Auch hier folgt nun eine analoge Kinetik-Betrachtung, wie sie auch beim  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Zerfall durchgeführt wurde. Zunächst werden in Abb. 13.20 die beiden Geschwindigkeitskonstanten berechnet. Aus den daraus berechenbaren Halbwertszeiten lässt sich gut erkennen, dass sich dieses Komplexanion nur sehr langsam umbaut. Bei 83 °C ist nach ca. 16 min die Hälfte zerfallen, bei 41 °C beträgt die Halbwertszeit (Tabelle 13.4) bereits 31 h.

**Tabelle 13.4:** Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten und weitere Parameter des  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Zerfalls.

$T / ^\circ\text{C}$	$T / \text{K}$	$k / 1/\text{s}$	$t(1/2) / \text{s}$	$(1/T_0 - 1/T)$	$-\log(k/k_0)$	Aktionskonst. $A / 1/\text{s}$
41	314	6,164 E-06	112451	0	0	1,69E+12
83	356	7,056 E-04	982	0,000376	4,7403	1,69E+12

Für die erhaltenen  $k$ -Werte aus Abb. 13.20 wird durch geeignete Auftragung (s.  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ ) eine Steigung von  $E_A/R = 12607 \text{ K}$  gefunden und nach Multiplikation mit  $R$  wird eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 104,8 \text{ kJ/mol}$  erhalten. Es zeigt sich hier, dass die Aktivierungsenergie in Bezug auf die beiden zuvor betrachteten Malat-Komplexe etwa um 50% höher liegt. Dieses Ergebnis passt gut zu dem allgemein beobachteten Verhalten dieses Komplexes.

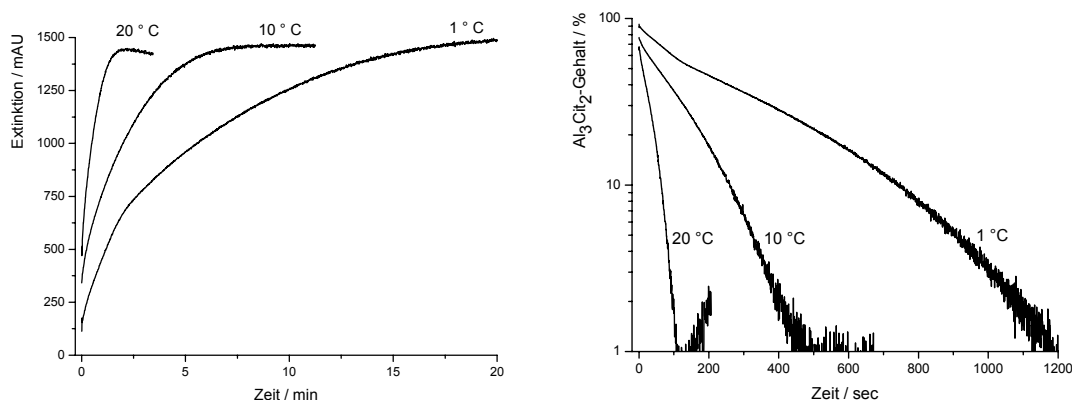


**Abb. 13.20:** Ermittlung der  $k$ -Werte für den  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Zerfall.

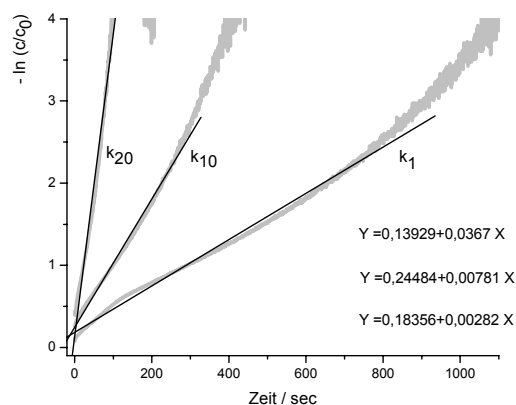
### Komplexzerfall von $\text{Al}_3\text{Cit}_2$

Nach dem Lösen von  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Spezieskristallen in Wasser zeigt sich fast kein Speziesabbau. Aus Gründen der Kristallbildung ist in diesem Komplex  $\text{Al}^{3+}$  als Kation eingelagert, welches sofort mit dem Tiron-Reagenz einen Komplex bildet. Über eine ionenchromatographische Trennung lässt sich dieses Kation von dem einfach negativ geladenen Speziesanion bei gering konzentrierten Eluenten trennen. Eine Al-kationenfreie Spezieslösung lässt sich über Ionenaustausch an einem mit Natriumionen beladenen Kationenaustauscher (Dowex, Typ 50 WX 8, 50-100 mesh) erreichen. Auch diese Lösung bleibt für lange Zeit fast unverändert. Nur eine Spezies, die Retention zwischen der Totzeit und der Spezies-Retentionszeit zeigt, kann zunehmend gefunden werden. Interessanterweise kann in diesen Lösungen kein  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  gefunden werden. Eine solche Beobachtung spräche dafür, dass es sich bei  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  um eine noch stabilere Spezies in Bezug auf  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  handelt. Dass diese Einschätzung unter den Tiron-Reagenz-Bedingungen nicht richtig ist, soll anhand der folgenden Experimente gezeigt werden. In Abb. 13.21 sind links die erhaltenen Kurven der Bildung von  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$  zu sehen. Dabei handelt es sich um eine, im Vergleich mit den bisher betrachteten Komplexreaktionen, sehr schnelle Bildungsreaktion: Bei Raumtemperatur ist bereits nach weniger als 5 min kein  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  vorhanden. Diese Beobachtungen stehen zunächst im Widerspruch zu den oben

gemachten Aussagen, dass dieses Komplexanion in Wasser über viele Monate fast unverändert gelagert werden kann.



**Abb. 13.21:** Zerfall von  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  mittels UV-Tiron-Methode.



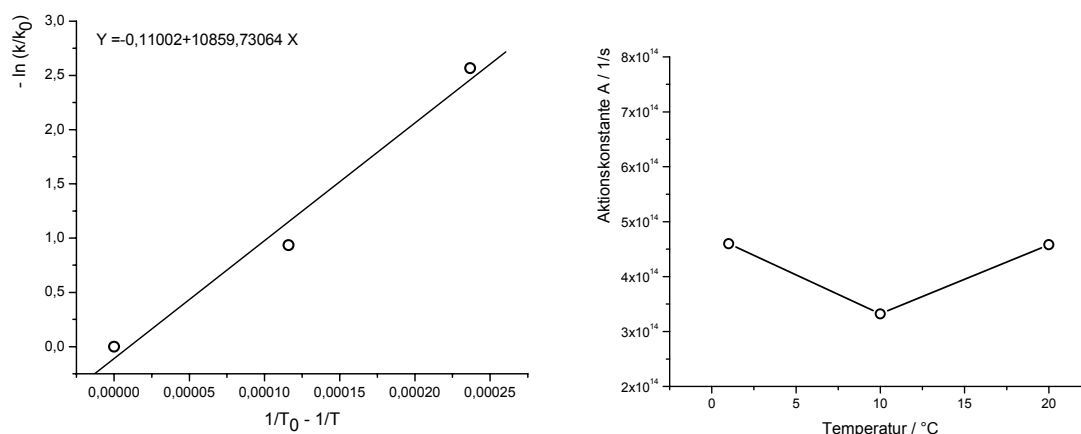
**Abb. 13.22:** Ermittlung der  $k$ -Werte bei verschiedenen Temperaturen für den  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Zerfall.

Für die erhaltenen  $k$ -Werte aus Abb. 13.22 wird durch geeignete Auftragung (s.  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ ) eine Steigung von  $E_A/R = 10860 \text{ K}$  gefunden und nach Multiplikation mit  $R$  wird eine Aktivierungsenergie von  $E_A = 90,3 \text{ kJ/mol}$  erhalten. Die Halbwertszeiten und die Aktionskonstanten sind in Tabelle 13.5 aufgelistet. Zur Illustration von  $k$  und  $A$  sind die erhaltenen Werte in Abb. 13.23 graphisch dargestellt.

Die Aktivierungsenergie liegt zwar zwischen der des  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Komplexes ( $73,8 \text{ kJ/mol}$ ) und der des stabilen  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Komplexes ( $104,8 \text{ kJ/mol}$ ), aus der Zeitachse lässt sich jedoch ablesen, dass hier ein anderer Zerfallsmechanismus vorliegen muss. Was bei diesem Komplex innerhalb von Minuten abläuft, benötigt bei den andern Komplexen Stunden oder sogar Tage. Eine mögliche Erklärung für diesen Umstand könnte der andere Komplexaufbau sein, der es dem Tiron-Reagenz eventuell ermöglicht, in einer Art  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion das Aluminium zu binden und gleichzeitig den Citrat-Liganden abzuspalten.

**Tabelle 13.5:** Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten und weitere Parameter des  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Zerfalls.

$T / ^\circ\text{C}$	$T / \text{K}$	$k / 1/\text{s}$	$t(1/2) / \text{s}$	$(1/T_0 - 1/T)$	$-\log(k/k_0)$	Aktionskonst. $A / 1/\text{s}$
1	274	0,00282	246	0	0	4,60E+14
10	283	0,00718	97	0,000116	0,9346	3,32E+14
20	293	0,0367	19	0,000237	2,5660	4,58E+14

**Abb. 13.23:** Ermittlung der Aktivierungsenergie und Abhängigkeit der Aktionskonstante von der Temperatur.

### Komplexzerfall von $\text{AlCit}_2$

Bei dieser Spezies handelt es sich um ein Komplexanion, das nach dem Auflösen in Wasser sehr schnell zerfällt und schließlich über eine Zwischenstufe die thermodynamische Hauptspezies  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  bildet. Bei 0  $^\circ\text{C}$  in Wasser beträgt die Zerfalls-Halbwertszeit dieser Verbindung ca. 5 min.

Versuche mit UV-Tiron-Detektion gestalten sich dahingehend schwierig, da sehr schnell der Kristall gelöst und mit dem Reagenz gemischt werden muss. Die hier verwendete Arbeitstechnik benötigt jedoch ca. 1 min bis 2 min, um eine Probe vorzubereiten. Bis eine Messung beginnen kann, ist die End-Extinktion bereits fast erreicht. Aus diesem Grund werden weitere Versuche mit dieser Spezies zunächst nicht unternommen.

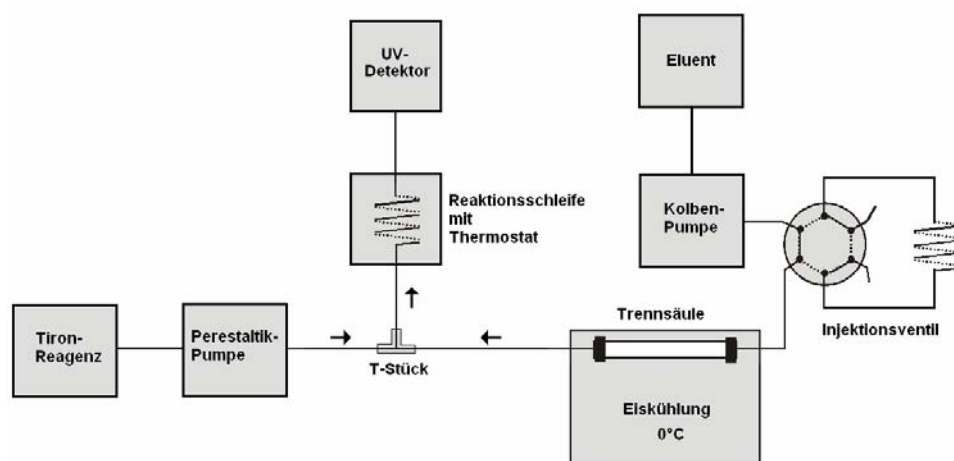
### Zusammenfassung der Küvettenexperimente

Mit Hilfe einfacher Mischexperimente von einer gelösten Spezies und dem Tiron-Reagenz in einer Küvette können wichtige Aussagen zur Komplexstabilität und zu Zerfallsmechanismen getroffen werden. Über Temperaturexperimente werden verschiedene Zerfalls-Geschwindigkeitskonstanten zugänglich, aus denen mittels der ARRHENIUSgleichung die Aktivierungsenergie zum Komplexzerfall und die

Aktionskonstante bei der jeweiligen Temperatur bestimmt werden können. Dabei muss jedoch die Halbwertszeit kritisch betrachtet werden, da sie zunächst keine Aussage über die Komplexstabilität der Spezies in reinem Wasser zulässt. Als Beispiel sei hier  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  genannt, das in Wasser gelöst viele Monate praktisch unverändert vorliegt, mit dem Tiron-Reagenz jedoch schnell abgebaut werden kann. Hier greift Tiron demnach direkt in die Speziesumwandlung ein. Auf der anderen Seite ist  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$  zu erwähnen, bei dem gezeigt werden konnte, dass die Zerfallsgeschwindigkeit, die Aktivierungsenergie und die Aktionskonstante gleich groß wie beim Zerfall in reinem Wasser ist.

### 13.6 Tiron als Nachsäulenderivatisierungsreagenz

Neben den beschriebenen Mischexperimenten, aus deren Extinktionsänderungen sich thermodynamische und kinetische Daten ermitteln lassen, ist es auch möglich, Tiron als Nachsäulenderivatisierungsreagenz in der Chromatographie einzusetzen. In Abb. 13.24 ist der prinzipielle Aufbau einer solchen Methode für die Ionenchromatographie wiedergegeben.



**Abb. 13.24:** Aufbau der verwendeten Ionenchromatographie mit Tiron-Nachsäulenderivatisierung.

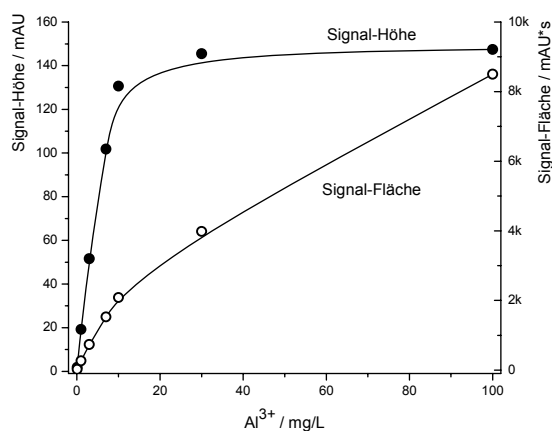
**Tabelle 13.6:** Experimentelle Parameter der IC-Trennung mit Tiron-Nachsäulenderivatisierung.

HPLC-Pumpe	L-6200 (Merck, Hitachi)	Probenschleife	40 $\mu\text{L}$
Detektor	L-4000 (Merck, Hitachi)	Trennsäule	Starlon A300
opt. Schichtdicke	2 mm	Säulentemperatur	0 °C (mit Eisbad)
Wellenlänge	310 nm	Reaktionsschleife	Kugelreaktor ca. 50 cm
Eluent	40 u. 70 mmol/L $\text{NH}_4\text{NO}_3$	Tiron-Flussrate	1,0 ml/min
Eluent-pH-Wert	4,0	Tiron-Reagenz	0,1 g Tiron u. 60 g $\text{NH}_4\text{OAc}$ in 1 L Wasser
Eluent-Flussrate	1,0 ml/min		



### Linearer Kalibrationsbereich

Ähnlich wie in den oben beschriebenen Küvettenexperimenten muss zunächst mittels einer Kalibration sichergestellt werden, in welchem Konzentrationsbereich mit einer linearen Abhängigkeit zwischen Extinktion und Konzentration gerechnet werden darf. Da es sich um ein chromatographisches System handelt, stehen prinzipiell zwei Detektionsgrößen, die Signalthöhe und die Signalfläche, zur Auswertung zu Verfügung. In Abb. 13.25 ist die Auftragung dieser Kalibration unter den experimentellen Parametern aus Tabelle 13.6 gezeigt. Bis zu einem Aluminiumgehalt von 10 mg/L darf von einem annähernd linearen Zusammenhang ausgegangen werden. Die Größe der Probenschleife ist so angepasst, dass der Gehalt an Aluminium, der in dieser Arbeit standardmäßig in Modell-Lösungen Verwendung findet, optimal in den dynamischen Bereich des Detektors passt. Im Vergleich der beiden Detektions-Möglichkeiten zeigt es sich, dass die Signalthöhe zwar empfindlicher ist, jedoch dass sie auch schnell in eine Sättigung knapp über 10 mg/L gerät. Da weiterhin unter isokratischen Bedingungen gearbeitet werden soll, bei denen zu längeren Retentionszeiten mit Signalverbreiterung gerechnet werden muss, wird in den folgenden Experimenten die Fläche zur Auswertung herangezogen.

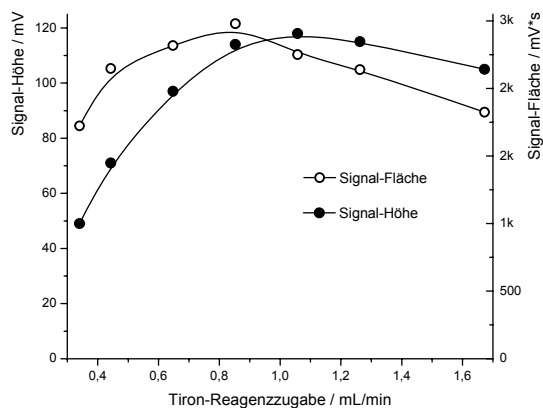


**Abb. 13.25:** Ermittlung des linearen Kalibrationsbereichs für die gewählten experimentellen Parameter der UV-Tiron-Nachsäulenderivatisierung.

### Die Signalabhängigkeit von der Tiron-Zugabemenge

Über die peristaltische Pumpe lässt sich die Zugabemenge des Nachsäulenderivatisierungsreagenzes regeln. Hierbei darf davon ausgegangen werden, dass es ein optimales Verhältnis zwischen Tiron-Zugabemenge und dem Detektorsignal gibt. Wird zu wenig Reagenz angeboten, ist es nicht möglich, eine große Extinktionsänderung zu erhalten, da die Kalibrationskurve zu schnell in eine Sättigung gerät. Auf der andern Seite wirkt sich eine zu große Tiron-Zugabemenge auch negativ aus, da über den erhöhten Volumeneintrag das Eluat stark verdünnt wird und sich somit pro Zeiteinheit weniger Aluminium in der Durchflussküvette befinden kann, was zu einem Empfindlichkeitseinbruch führt.

Die Ergebnisse des Experiments zur Ermittlung der optimalen Zugabemenge werden in Abb. 13.26 wiedergegeben. Es ist hier mit beiden Kalibrationsmethoden ersichtlich, dass sich die optimale Zugabemenge im Bereich um 1,0 ml/min befindet, weshalb in den folgenden Experimenten diese Flussrate benutzt wird.



**Abb. 13.26:** Ermittlung der optimalen Zugabemenge des Nachsäulenderivatisierungsreagenzes Tiron.

### Umsatz-Kinetik von Al-Spezies

In den Komplexzerfallsexperimenten des vorangegangenen Abschnitts konnte gezeigt werden, dass die verschiedenen Aluminiumspezies bei vergleichbarer Temperatur oft stark unterschiedliche Umsatzraten mit Tiron aufweisen. Da es sich bei der Nachsäulenderivatisierung um eine *online*-Reaktion mit anschließender Detektion handelt, steht dem System nach dem Mischen nur wenig Zeit zum Aufbau des  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$ -Komplexes zur Verfügung. Dies wirkt sich bei stabilen Spezies (z.B.  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ ) negativ auf die Detektionsempfindlichkeit aus und führt ganz allgemein zu einer Spezies-Diskriminierung. Diese Eigenschaft kann auf der einen Seite negativ aufgefasst werden, da sie es verhindert, dass die UV-Tiron-Nachsäulenderivatisierung zu einer preiswerten und unkomplizierten Detektionsmethode werden kann. Wie später gezeigt werden wird, ist es nicht sinnvoll mit dieser Methode eine Aluminiumspeziesanalytik durchzuführen, bei der die Gesamtheit der Komplexe interessiert.

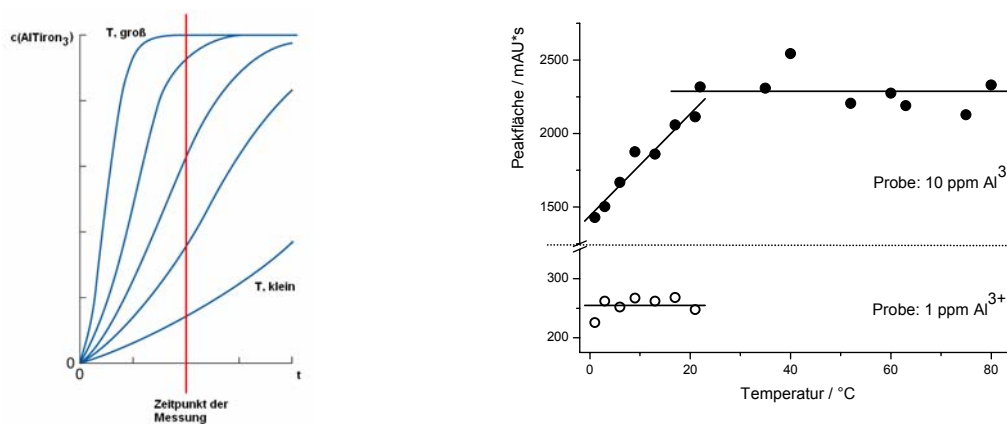
Die Unmöglichkeit der Detektion des Gesamt-Al-Gehalts mittels Tiron-Reagenz kann jedoch auch gesehen werden: Denn mit Hilfe dieses Reagenzes ist es möglich, Al-Umsatzraten von verschiedenen Spezies mit dem Tiron-Reagenz zu bestimmen, woraus sich wichtige Aussagen zur Stabilität und Inertheit ermitteln lassen. An dieser Stelle ist es notwendig, die Unterschiede zu den Küvetten-Experimenten (Kristallzerfall) herauszustellen: Über die vorgeschaltete ionenchromatographische Trennung ist es möglich, auch Speziesmischungen (= Modelllösungen) zu untersuchen. Dieser Punkt ist nicht unerheblich, da bis jetzt erst wenige Aluminium-Spezies kristallin vorliegen. Neben

den in den Kapiteln 7 bis 11 erwähnten Komplexen existieren noch viele nicht röntgenographisch beschriebene Komplexe in Modelllösungen, die zwar mit der Ionenchromatographie trennbar sind, über deren Stabilität aber nur bedingt eine Aussage getroffen werden kann.

Ein weiterer Punkt ist die Schnelligkeit des Systems. Über die reproduzierbaren Reaktionszeiten ist es möglich, auch labile Komplexe zu untersuchen, da diese (z.B.  $\text{AlCit}_2$ ) in Modelllösungen reproduzierbar und mit konstanten Gehalten vorkommen.

### **Temperaturabhängigkeit der Umsatzrate von freiem $\text{Al}^{3+}$ mit dem Tiron-Reagenz**

Um einen Eindruck davon zu bekommen, inwieweit die Reaktionsgeschwindigkeit unter optimalen Bedingungen (freie Aluminiumionen) von der Temperatur abhängt, wird die Umsatzrate zweier Aluminiumstandard-Lösungen (1 mg/L und 10 mg/L) unter verschiedenen Nachsäulenderivatisierungstemperaturen bestimmt. In Abb. 13.27 links ist zum prinzipiellen Verständnis eine Graphik abgebildet, die die Problematik der Nachsäulenderivatisierung mit Tiron verdeutlichen soll. Es wird erwartet, dass mit zunehmender Reaktionstemperatur die Kinetik der Komplexbildung schneller wird und somit eine höhere Extinktion im Detektor erreicht wird. Die eingezeichnete senkrechte Linie kennzeichnet den Zeitpunkt der Messung, der wiederum von der Flussrate und den Dimensionen des Nachsäulenreaktors (Durchmesser und Länge) abhängt. Um eine maximale Empfindlichkeitsausnutzung der Methode zu erhalten, ist es sinnvoll, in dem Temperatur-Bereich zu messen, in dem die Reaktion bereits in eine Sättigung übergegangen ist. Dies verfehlt jedoch die Intention dieses Abschnitts, in dem untersucht werden soll, inwieweit sich die Temperatur auf die Umsatzrate einer Al-Spezies mit dem Tiron-Reagenz auswirkt. Daher ist es wichtig, die maximal erreichbare Umsatzrate bei niedrigen Temperaturen zu ermitteln. Diese stellt einen Korrekturfaktor dar, der in die Betrachtung der Umsatzraten verschiedener Al-Carbonsäure-Spezies einbezogen werden muss. Das Ergebnis eines solchen Experiments ist in Abb. 13.27 rechts abgebildet. Es wird ersichtlich, dass in einem Temperaturbereich von 0 – 20 °C mit einem Empfindlichkeitsverlust gerechnet werden muss, der sich jedoch nur für die maximale Aluminiumkonzentration von 10 mg/L signifikant auswirkt. Bei der 1 mg/L Probe kann ein solcher Trend nicht gefunden werden, was sicherlich an dem 10fachen Tironüberschuss in Bezug auf Al liegen wird.



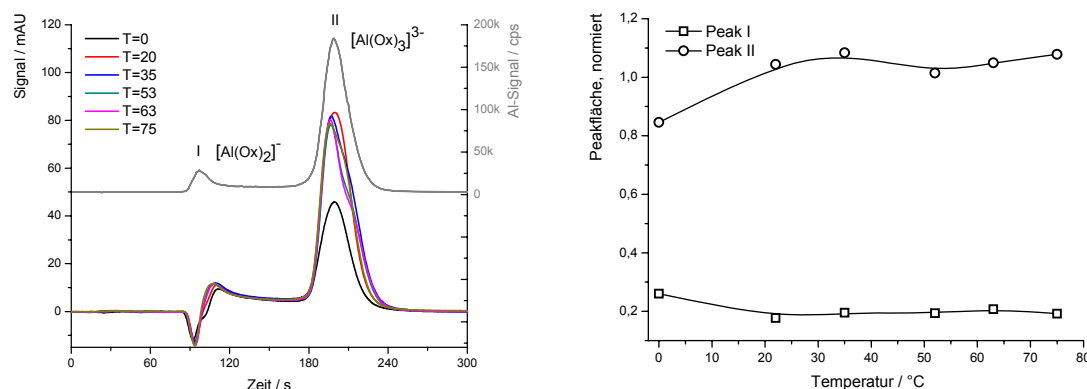
**Abb. 13.27:** Temperaturabhängigkeit der Tiron-Umsatzrate bei verschiedenen Temperaturen. Links: postulierte Temperaturabhängigkeit der Umsatzrate. Rechts: Experimentelle Bestimmung der Temperaturabhängigkeit bei verschiedenen Temperaturen mit reaktiven  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen.

### 13.7 Das Derivatisierungsverhalten des Tiron bei Al-Spezies

Im folgenden Abschnitt soll untersucht werden, wie sich die Temperatur der Derivatisierung auf die Umsatzrate diverser Al-Carbonsäure-Spezies auswirkt. Dabei werden Modell-Lösungen und speziesreine Kristall-Lösungen als Proben eingesetzt. Zum besseren Vergleich der erhaltenen Chromatogramme werden auch ionenchromatographische Trennungen mit der IC-ICP-AES-Methode wiedergegeben.

#### Das Al-Oxalat-Modell

In einer Modell-Lösung ( $\text{Al-Ox} = 1:10$ ; pH 4;  $\beta(\text{Al}) = 10 \text{ mg/L}$ ) befindet sich der größte Anteil des Metalls in einem  $\text{AlOx}_3$ -Komplex gebunden. Da dieser Komplex nicht allzu stabil ist, tritt bei einer ionenchromatographischen Trennung ein leichter Zerfall und Wanneneffekt auf. Ein Signal nahe der Totzeit wird mit großer Wahrscheinlichkeit durch einen  $\text{AlOx}_2$ -Komplex gebildet. In Abb. 13.28 sind die Chromatogramme einer solchen Trennung wiedergegeben. Aus den Experimenten geht hervor, dass bei einer Temperatur von  $0^\circ\text{C}$  für Signal II noch nicht die maximale Empfindlichkeit erreicht wird, weshalb geschlossen werden kann, dass die Umsetzung mit Tiron nicht quantitativ erfolgt ist. Ab einer Temperatur von  $20^\circ\text{C}$  kann keine große Erhöhung der Empfindlichkeit festgestellt werden, weshalb angenommen werden darf, dass ab Raumtemperatur die Derivatisierung bereits quantitativ verläuft. Die Flächenbestimmung von Signal I wird durch das negative Injektionsignal zur Totzeit erschwert bzw. unmöglich gemacht. Trotzdem die Probe in Eluent angesetzt wurde, damit die Nitratkonzentration überall gleich hoch ist, lässt sich das Auftreten von Störsignalen in diesem Bereich nicht ganz verhindern.



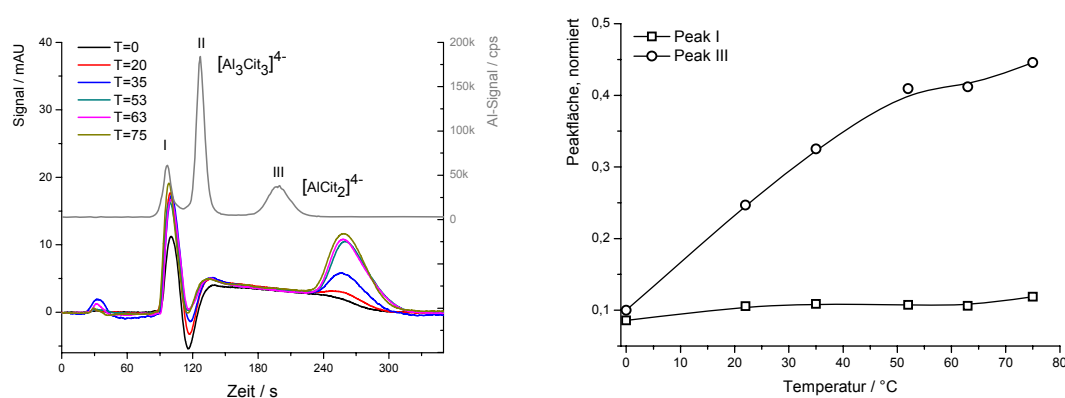
**Abb. 13.28:** Al-Ox-Modell mit UV-Tiron-Detektion bei verschiedenen Temperaturen.

Wird die Abhängigkeit der Umsatzrate von der Temperatur (Abb. 13.27) berücksichtigt und werden die erhaltenen Flächen normiert, so wird die in Abb. 13.28 rechts gezeigte Temperaturabhängigkeit erhalten. Aus der Auftragung wird ersichtlich, dass bei einer Temperatur von 0 °C mit einer Derivatisierungsausbeute von ca. 80% gerechnet werden muss.

### Das Al-Citrat-Modell

In einer Al-Citrat-Modell-Lösung (Al-Cit = 1:10; pH 4;  $\beta(\text{Al}) = 10 \text{ mg/L}$ ) sind drei sehr unterschiedliche Spezies enthalten: Zum einen enthält dieses Modell als Hauptspezies das sehr stabile Komplexanion  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ , zum anderen ist die zweite Spezies das Anion  $\text{AlCit}_2$ , das im Vergleich mit  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  um viele Größenordnungen instabiler ist, da es bei der Trennung bereits zu einem merklichen Anteil auf der Trennsäule zerfällt, was sich in einem gut sichtbaren Wanneneffekt widerspiegelt. Als drittes wird auch Aluminium in einem Signal nahe der Totzeit gefunden, welches vermutlich aus einem locker gebundenen  $\text{AlCit}$ -Komplex stammen wird. Da dieser Komplex auch ungeladen vorliegen kann, ist es kaum möglich, mit Anionenchromatographie eine ausreichende Retention zu erreichen. In Abb. 13.29 links sind die Chromatogramme der Temperaturexperimente wiedergegeben. Zunächst muss darauf hingewiesen werden, dass eine leichte Retentionszeitverschiebung aufgrund einer höheren Eluentkonzentration in Bezug auf die ICP-AES-Vergleichsmessung existiert. Wird zunächst das Verhalten des  $\text{AlCit}_2$ -Komplexes betrachtet, so zeigt sich eine bessere Detektierbarkeit mit steigender Temperatur (Abb. 13.29 rechts). Während bei 0 °C noch kaum Signal erhalten wird, nimmt dieses bis 50 °C stetig zu und fängt dann an, zu stagnieren. Während der Trennung zerfällt bereits ein gewisser Teil des  $\text{AlCit}_2$ -Komplexes auf der Trennsäule, was zu einem Wanneneffekt führt. Bei diesem Aluminium wird es sich um freies oder nur schwach gebundenes Aluminium (z.B.  $\text{AlCit}$ ) handeln, das

selbst bei niedrigen Temperaturen mit dem Tiron-Reagenz umgesetzt werden kann. Ersichtlich ist dies im Bereich zwischen 130 s und 240 s, da hier die Basislinie deutlich erhöht ist. Zur Untermauerung der These, dass es sich dabei um locker gebundenes Aluminium handelt, darf die Beobachtung herangezogen werden, dass die Basislinie bei jeder Temperatur die gleiche Höhe besitzt, während das Signal des Ursprungscomplexes  $\text{AlCit}_2$  erst allmählich zunimmt. Mit der Tiron-Methode wird es nun möglich, diese beiden überlagerten Signale im Bereich von 240 s bis 300 s getrennt zu detektieren. Über Differenzbildung einer Messung bei 60 °C und 0 °C ist es möglich, die beiden Speziesgehalte separat zu bestimmen. Ein solches Vorgehen ist mittels ICP-AES-Detektion prinzipiell nicht möglich.



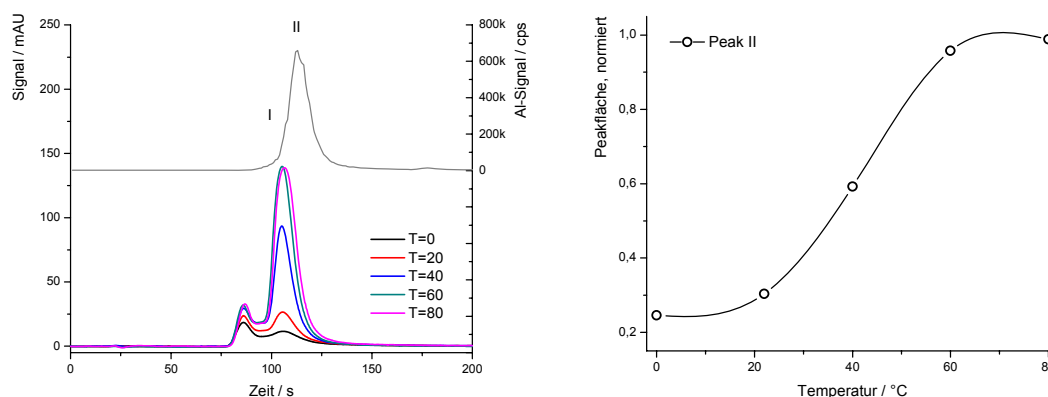
**Abb. 13.29:** Al-Cit-Modell mit UV-Tiron-Detektion bei verschiedenen Temperaturen.

Im Gegensatz zum  $\text{AlCit}_2$ -Komplex kann mit der Tiron-Methode kein  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Komplex detektiert werden. Ein entsprechendes Signal läge bei der gewählten Eluentkonzentration im Bereich von 160 s bis 180 sec. Da selbst bei 75 °C Derivatisierungstemperatur kein Signal sichtbar wird, spricht dies für die hohe Inertheit des Komplexes. Anhand dieses Komplexions wird aber auch klar, dass die Tiron-Methode kein Ersatz zur ICP-AES-Detektion sein kann. Die Quantifizierung von Signal I bei ca. 100 s bereitet aufgrund des negativen Totzeitsignals Schwierigkeiten und bleibt sicher fehlerhaft. In Abb. 13.29 rechts sind die erhaltenen Derivatisierungsausbeuten gegen die Temperatur aufgetragen. Hier wird nochmals die stetige Zunahme des Signals aus dem  $\text{AlCit}_2$ -Zerfall deutlich.

### Das $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Komplexanion

Das in Wasser gelöste  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Komplexanion zeigt über eine lange Zeit praktisch keine Veränderung in seinem Speziesbild. Aus den Mischexperimenten geht aber hervor, dass dieses Anion dem Angriff des Tirons nicht widersteht und sich selbst bei Raumtemperatur innerhalb von Minuten komplett umsetzt. In Abb. 13.30 ist bereits bei einer

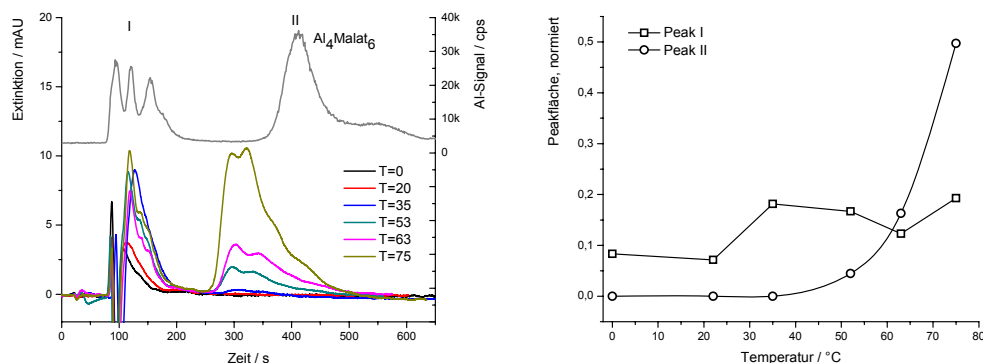
Derivatisierungstemperatur von 0 °C ein geringer Umsatz für Spezies II mit dem Tiron-Reagenz feststellbar. Dieser nimmt mit Erhöhung der Temperatur zunächst stetig zu und erreicht ab 60 °C ein Extinktionsmaximum, was darauf hindeutet, dass hier der Umsatz quantitativ ist. Das zur Totzeit auftretende Signal rührt von freien Aluminiumkationen her, die die Gegenionen im Kristallgitter dieser Spezies bilden. In der IC-ICP-AES-Vergleichsmessung liegt dieses Aluminium aufgrund der hohen Eluentkonzentration als Schulter in Signal II.



**Abb. 13.30:**  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Komplexanion mit UV-Tiron-Detektion bei verschiedenen Temperaturen.

#### $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Komplexanion

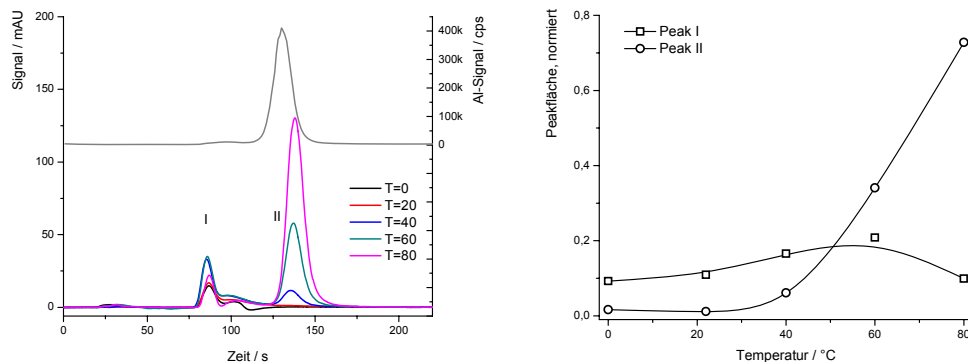
Bei diesem Anion handelt es sich um eine Spezies, die nach dem Auflösen in Wasser vollständig zerfällt, wobei die Geschwindigkeit des Komplexzerfalls stark von der Temperatur abhängt. Erst nach dem Zerfall kann Tiron mit dem freigewordenen Aluminium den UV-aktiven  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$ -Komplex bilden. In Abb. 13.31 links sind die Chromatogramme aus den Temperaturexperimenten wiedergegeben. Auf der rechten Seite der Abbildung ist die temperaturabhängige Zerfallsrate durch das steile Ansteigen der Derivatisierungsausbeute ersichtlich. Bei diesem Komplexanion zeigt es sich, dass erst ab ca. 35 °C genügend freies Aluminium für ein detektierbares Signal zur Verfügung steht. Die Zerfallsprodukte, die als Summe im Signal I koeluieren, zeigen keine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit. In diesem Summensignal sind die verschiedenen Zerfallsprodukte enthalten, die sich mit der hier durchgeführten isokratischen Elution nicht zeitgleich neben dem hochgeladenen  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anion trennen lassen.



**Abb. 13.31:**  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Speziesanion mit UV-Tiron-Detektion bei verschiedenen Temperaturen.

### $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Komplexanion

Das gleichfalls über Kristallisation herstellbare  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Anion zeigt ein ähnliches Verhalten bei der Nachsäulenderivatisierung. In Abb. 13.32 sind die erhaltenen Chromatogramme aus den Temperaturexperimenten wiedergegeben. Bis 20 °C liegt die zerfallene Aluminiummenge unterhalb der Nachweisgrenze der verwendeten Methode und kann nicht detektiert werden. In einem Temperaturbereich von 40 °C bis 80 °C zeigt die erhaltene Kurve einen annähernd linearen Verlauf. Für Spezies I wird zunächst ein leichter Anstieg der Aluminiummenge mit zunehmender Temperatur gefunden. Nach einem Maximum bei 60 °C sinkt jedoch die gefundene Aluminiummenge wieder ab. Somit kann hier nicht von einem sicheren Trend ausgegangen werden.



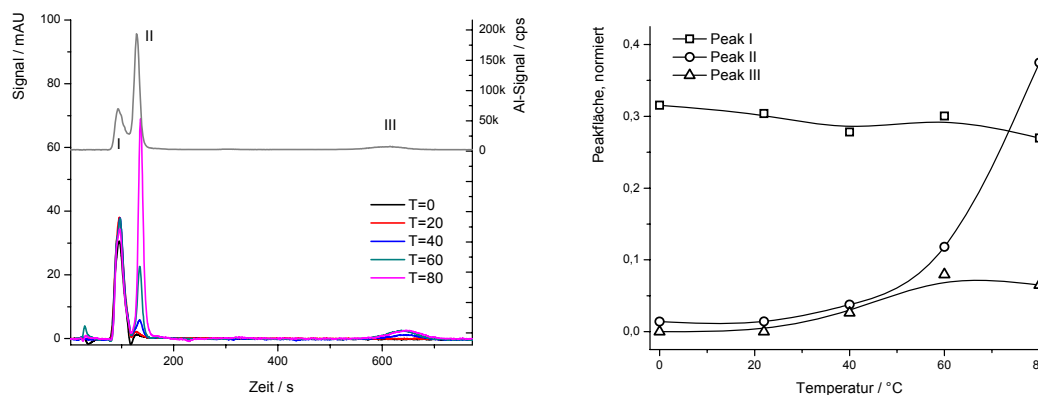
**Abb. 13.32:**  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Speziesanion mit UV-Tiron-Detektion bei verschiedenen Temperaturen.

### Al-L-Malat-Modell-Lösung

Die zuvor untersuchte anionische Malatspezies stellt in einer Al-Malat-Modelllösung (1:10 pH 5) die Hauptspezies dar und sollte in einem vergleichbaren Experiment die gleichen Temperaturabhängigkeiten zeigen. Neben dieser Spezies können noch mindestens zwei weitere Spezies mit dem verwendeten Aufbau getrennt werden. Spezies I liegt nahe bei der Totzeit wohingegen Spezies III erst nach 600 s die Trennsäule verlässt. In Abb. 13.33 links



werden die erhaltenen Ergebnisse mit dieser Modell-Lösung wiedergegeben. Rechts ist die Auftragung der erhaltenen Signalfächen zu sehen.



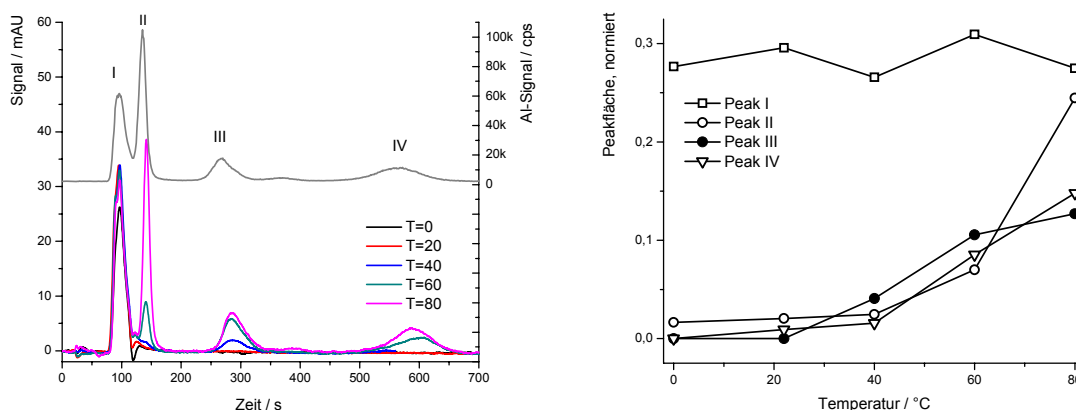
**Abb. 13.33:** Al-L-Malat-Modell-Lösung mit UV-Tiron-Detektion bei verschiedenen Temperaturen.

Es kann ein vergleichbarer Kurvenverlauf der Spezies II (=  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ ) in beiden Auftragungen festgestellt werden. Die Flächen der Spezies I bleiben bei der Temperaturvariation fast unverändert, was darauf hindeutet, dass es sich hier um labile Komplexe handeln muss. Spezies III, die nur in geringer Konzentration in der Modelllösung vorkommt (ICP-AES-Detektion), wird ab 20 °C mit der Tiron-Methode detektierbar und scheint ab 60 °C eine Sättigung zu erreichen. Somit darf für diese Spezies ein quantitativer Umsatz vermutet werden, was für das  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Ion nicht zutreffen wird, da sich in diesem Bereich eine steile Steigung zeigt, die auf einen unvollständigen Umsatz hindeutet.

### Al-DL-Malat-Modell-Lösung

Die Untersuchung dieser Modell-Lösung mit der Tiron-Nachsäulenderivatisierung ist besonders wichtig, da hier ein Stabilitäts-Vergleich zwischen dem kristallin herstellbaren  $\text{Al}_4\text{L-Malat}_4$ -Anion (Spezies II in Abb. 13.33) und der postulierten Analog-Verbindung  $\text{Al}_4\text{DL-Malat}_4$  (Spezies II in Abb. 13.34) möglich wird. Aus den Umsatzraten beider Anionen wird ersichtlich, dass die erhaltenen Ergebnisse vergleichbar sind. Ebenfalls wird auch bei diesem racemischen Modell für das Signal I keine temperaturabhängige Umsatzrate gefunden, was auf instabile Komplexverbindungen hindeutet. Zusätzlich zur Spezies IV, die ein vergleichbares Retentionsverhalten zur Spezies III des Al-L-Malat-Modells aufweist, ist hier noch eine weitere anionische Spezies III enthalten. Die beiden Spezies III und IV zeigen ähnliche temperaturabhängige Umsatzraten und tragen durch

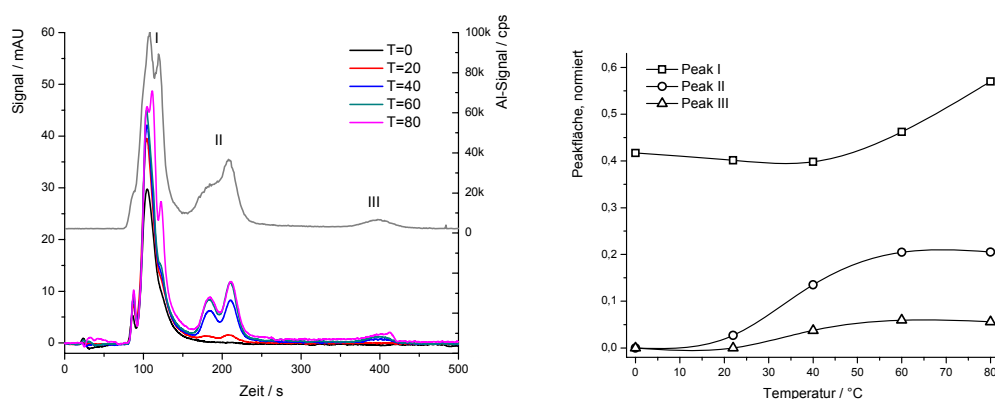
ihren Speziesanteil dazu bei, dass Spezies II im Vergleich mit dem L-Malat-Modell nur einen geringeren relativen Anteil am Gesamtgehalt ausmacht.



**Abb. 13.34:** Al-DL-Malat-Modell-Lösung mit UV-Tiron-Detektion bei verschiedenen Temperaturen.

### Al-Tartronsäure-Modell-Lösung

In diesem Modell liegen mehrere anionische Al-Tartronat-Komplexe vor (vgl. Kapitel 10), die sich nicht unter isokratischen Elutionsbedingungen trennen lassen. Daher enthalten die Summensignale I und II aus Abb. 13.35 mehrere Spezies, die hier vereinfachend zusammen betrachtet werden. Die chromatographische Auflösung der beiden Spezies unter Signal II ist noch gerade so gut, dass für beide Anionen ein ähnliches Verhalten gegenüber Tiron festgestellt werden kann. Für beide Ionen gilt, dass bei 0 °C praktisch kein Umsatz vorhanden ist, er aber mit der Temperaturerhöhung ansteigt und ab 60 °C eine Sättigung erreicht. Ein vergleichbarer Trend wird auch für Spezies III gefunden, wobei durch den geringen absoluten Speziesgehalt mit einer größeren Unsicherheit bei der Bestimmung gerechnet werden muss. Die Spezies, die in dem Summensignal I enthalten sind, zeigen mit zunehmender Temperatur einen Anstieg. Da jedoch hier mindestens vier Spezies eluieren, ist eine weitergehende Interpretation dieses Befundes nicht sinnvoll.

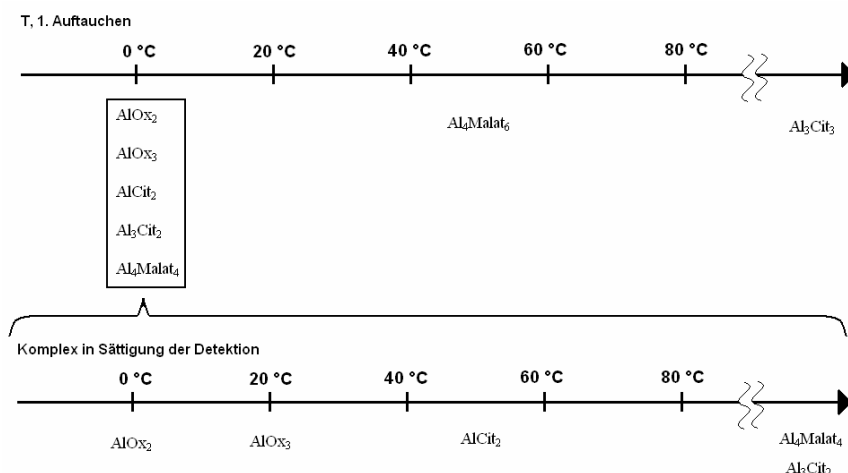


**Abb. 13.35:** Al-Tartronat-Modell mit UV-Tiron-Detektion bei verschiedenen Temperaturen.

### Abschließender Vergleich der verschiedenen Speziesanionen

Im vorangegangenen Abschnitt wurden mit der Methode der Tiron-Nachsäulen-derivatisierung ausgewählte Modell-Lösungen und kristalline Al-Spezies untersucht. Ein Problem ist eine starke Extinktionsänderung im Bereich der Totzeit, die durch eine andere Nitrat-Konzentration in der Probe hervorgerufen werden kann. Dies ist dahingehend bedeutsam, da es über die oft wenig stabilen Komplexe, die nahe der Totzeit eluieren, aufgrund ihrer vollständigen Umsatzraten mit Tiron leicht möglich wäre, die erhaltenen Ergebnisse anhand der IC-ICP-AES-Messungen zu normieren. Als zweiter Schwachpunkt muss die Unmöglichkeit einer Gradientenelution genannt werden, da ein Gradient im Bereich von 10 mmol/L bis 100 mmol/L Nitrat für einige Speziesmischungen zur befriedigenden Trennung notwendig ist. Neben diesen Einschränkungen besitzt die Methode jedoch das Potential, Komplexstabilitäten in Bezug auf das Tiron-Reagenz zu untersuchen. Hierbei ist es möglich, über die Temperaturvariation der Reaktionsschleife eine feine Abstufung der Reaktions-Umsätze zu ermitteln, was mittels ICP-AES-Detektion nicht möglich ist. Da in dem ICP die Probe vollständig atomisiert wird, lassen sich nur Komplexumbaureaktionen verfolgen, die auf der Säule ablaufen und im Chromatogramm zu einem Wanneneffekt führen.

Die ermittelten Umsatzraten variieren in einem sehr weiten Bereich: Für das freie Aluminiumkation beträgt die Umsatzrate bei 0 °C immerhin noch ca. 65%. Auch für das  $\text{AlOx}_3$ -Anion wird bei 0 °C fast noch ein Sättigungswert gefunden. Für viele Spezies kann eine ansteigende Umsatzrate im Bereich von 0 °C bis 80 °C gefunden werden, die teilweise auch im höhern Temperaturbereich in eine Sättigung übergeht. Die  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Spezies war jedoch selbst bei 80 °C nicht detektierbar. Abschließend sollen die erhaltenen Komplexstabilitäten in Abb. 13.36 graphisch eingeordnet werden. Dabei sollen jedoch nur solche Spezies berücksichtigt werden, deren Summenformel bekannt ist. Als primäres Kennzeichen wird zunächst die Detektierbarkeit ab einer bestimmten Minimaltemperatur gewählt. Bis auf  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$  und  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  kann für alle bekannten Komplexanionen bereits zu einem geringen Teil auch bei 0 °C ein Umsatz festgestellt werden.  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$  wird ab 40 °C detektierbar,  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  ist selbst bei 80 °C nicht detektierbar, was in der Graphik mit der unterbrochenen Temperaturachse angedeutet wird. Nach dieser ersten Auswahl wird als sekundäres Kriterium die Sättigung des Detektionssignals herangezogen. Für  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  und  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  konnte keine Sättigung erreicht werden, weshalb auch hier die beiden Anionen nach einer Unterbrechung der Temperaturachse aufgelistet werden.



**Abb. 13.36:** Vergleich der Umsatzraten verschiedener Spezies mit dem Tiron-Reagenz: Aus den Experimenten der chromatographischen Trennung diverser Spezies mittels Anionenchromatographie und anschließender Nachsäulenderivatisierung werden bei verschiedenen Reaktionsschleifentemperaturen unterschiedliche Umsatzraten erhalten. Da unter den gegebenen Bedingungen (Tironüberschuss) die Al-Carbonsäurespezies thermodynamisch im Vergleich mit dem Al-Tiron-Komplex nicht stabil sind, ist das Ausmaß ihrer Umsatzrate eine kinetische Größe. Zunächst wird in der oberen Temperaturachse aufgetragen, ab welcher Reaktionsschleifentemperatur ein Komplex detektierbar ist. Viele Komplexe können bereits bei 0 °C mit der Nachsäulenderivatisierung umgesetzt werden. Mit steigender Temperatur nehmen auch die Zerfallskinetik und die Umsatzrate zu. Bei einigen Spezies kann im untersuchten Temperaturfenster bereits eine maximale Umsatzrate festgestellt werden. Das Erreichen der maximalen Umsatzrate unter den gegebenen experimentellen Bedingungen ist auf der unteren Temperaturachse aufgetragen. Auf diese Weise können die kinetischen Eigenschaften der unterschiedlichen Spezies geordnet werden.

In Tabelle 13.7 werden abschließend wichtige Unterschiede zwischen den beiden Detektionsverfahren aufgelistet.

**Tabelle 13.7:** Wichtige Unterschiede zwischen der ICP-AES- und der UV-Tiron-Detektion.

Parameter	ICP-AES	UV-Tiron
Empfindlichkeit	sehr gut	gut
Al-Selektivität	sehr gut	problematisch
Gradienten-Elution möglich	ja	nein
Spezies-Diskriminierung	nein	ja
Infos zu Krist.-Stabilitäten	kaum	möglich
Konkurrenz-Experiment	nein	ja
Wirtschaftlichkeit	hohe Kosten	relativ billig

*Wer alle seine Ziele erreicht,  
hat sie wahrscheinlich zu niedrig gewählt.*

HERBERT V. KARAJAN

## 14 Zusammenfassung

Wesentliche Ergebnisse dieser Arbeit sollen in diesem Abschnitt zusammengefasst werden. Weiterhin bietet es sich hier an, die Gelegenheit zu nutzen, einen Ausblick auf zukünftige Untersuchungen zu geben.

Anknüpfend an die Arbeiten von *G. Borrmann* und *M. Busch* konnten die Möglichkeiten und Grenzen der Ionenchromatographie zur Charakterisierung anionischer Aluminium-Carbonsäure-Komplexe untersucht werden. Besondere Relevanz unter biologischen und komplexchemischen Gesichtspunkten besitzt das Aluminium-Citrat-System. Die Eigenschaften in Lösungen dreier in den vergangenen Jahren publizierter Aluminium-Citrat-Komplexanionen wurden mittels der Ionenchromatographie untersucht. Zunächst konnte über die Retentionszeit der gelösten Kristallspezies eine Zuordnung der anionischen Komplexspezies, wie sie in pflanzensaftähnlichen Modelllösungen vorkommen können, erfolgen. Aus zeitabhängigen Untersuchungen konnten bei den drei gelösten Speziesanionen  $\text{AlCit}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  und  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  deutliche Unterschiede in ihrem kinetischen und thermodynamischen Umbauverhalten nachgewiesen werden. Das  $\text{AlCit}_2$ -Anion unterliegt nach dem Lösen in Wasser schnellen Umbaureaktionen. Es konnte gezeigt werden, dass aus diesem Komplexion über ein Intermediat letztlich das thermodynamisch stabile  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Ion als Hauptspezies gebildet wird. Bei dem Intermediat handelt es sich wahrscheinlich um einen  $\text{AlCit}$ -Komplex, dessen Ladung um 0 liegt. Der Komplexzerfall des  $\text{AlCit}_2$ -Ions erfolgt sehr schnell. Im Gegensatz dazu wurde für die Umbaureaktionen des gelösten  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Komplexanions eine deutlich langsamere Kinetik gefunden. Über chromatographische Messungen während des Zerfalls der gelösten  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Spezies konnte gezeigt werden, dass sich zeitgleich mit abnehmendem  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Gehalt zunehmend das Komplexanion  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  bildet. Letztlich besteht sich ein Gleichgewicht zwischen diesen beiden Spezies, bei dem das neu entstandene Ion etwa 30% des Aluminiums bindet.

Zusätzlich wurden in gealterten Lösungen zwei neue anionische Spezies gefunden, deren Strukturen noch nicht aufgeklärt werden konnten, weshalb sie zunächst mit X und Y bezeichnet werden. Ähnlich dem  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Anion, das thermodynamisch stabil und kinetisch inert ist, zeigt das  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Anion folgendes Verhalten: Nach dem Lösen des Spezieskristall, in dem auch kationisches Aluminium als Gegenion enthalten ist, werden bei chromatographischen Trennungen Signale für das Aluminiumhexaquoion und das Komplexanion gefunden. Herausragend an einer solchen Spezieslösung ist, dass während einer Zeit von 2 Jahren keine größere Veränderung festgestellt werden kann. Selbst nach dieser langen Lagerungszeit war kein  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  nachweisbar, was wahrscheinlich an dem Ligandmangel in der Lösung liegt. Unter kinetischen Gesichtspunkten handelt es sich aber um einen labilen Komplex, wie aus weiter unten beschriebenen Tiron-Experimenten deutlich wird. Über Ionenaustauschexperimente mit einem Kationenaustauscherharz konnte das kationische Aluminium aus der Lösung entfernt werden, so dass fast eine reine  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Spezieslösung vorlag. In einer solchen Lösung konnte über chromatographische Experimente in geringen Mengen eine weitere Spezies Z nachgewiesen werden, deren Retentionsverhalten zwischen der Totzeit und der Retentionszeit des  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Anions liegt. Die genaue Struktur dieser Spezies konnte bislang noch nicht geklärt werden. Für zukünftige Untersuchungen auf dem Gebiet der Aluminium-Citrat-Komplexe steht die Kristallisationen der genannten Spezies X, Y und Z noch aus. Weiterhin glückte es während dieser Arbeit nicht, das bereits publizierte Speziesanion  $\text{Al}_2\text{Cit}_3$  in kristalliner Form zu erhalten. Dennoch konnten in einer Mutterlauge zur Kristallisation dieses Anions zwei Speziesanionen nachgewiesen werden, die beide nach dem  $\text{AlCit}_2$ -Ion eluieren und von denen eines das gesuchte Komplexanion sein wird. Aus dem Auftreten eines weiteren gefundenen Speziesanions ergibt sich die Motivation zu neuen Kristallisationsexperimenten.

Die Elementspeziesanalyse des Aluminium-Malat-Systems wurde in dieser Arbeit unter verschiedenen Gesichtspunkten durchgeführt. Parallel zu den chromatographischen Untersuchungen wurden Kristallisationsexperimente unternommen, durch die zwei anionische Aluminium-Malat-Spezies erhalten werden konnten. Über Einkristallanalysen konnten die Strukturen der Anionen ermittelt werden. Aus einer Mischung von Aluminiumkationen und racemischer Äpfelsäure wurde das  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anion erhalten. Es handelt sich um ein hochgeladenes Komplexanion (6-), das interessante thermodynamische und kinetische Eigenschaften besitzt: Nach dem Lösen des

Spezieskristalls wurde ein Komplexzerfall beobachtet, der vollständig abläuft. In einer gealterten Lösung kann kein  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$  nachgewiesen werden. Dieser Umstand deutet darauf hin, dass es sich um einen thermodynamisch instabilen Komplex handelt, der in Lösung nicht existent ist. Diese Aussage konnte auch durch eine Untersuchung der Mutterlauge, aus der der Komplex erhalten wurde, untermauert werden, da in ihr das  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anion nur in Spuren vorkommt. Das in der Mutterlauge enthaltende Aluminium wird hingegen von drei anderen Speziesanionen gebunden. Durch die besonderen thermodynamischen Eigenschaften dieser Spezies vereinfachen sich auch die kinetischen Zerfallsuntersuchungen, da es keine Rückreaktion zum  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Ion gibt, die berücksichtigt werden muss. Aus dem Verfolgen des Komplexzerfalls bei verschiedenen Temperaturen konnte gezeigt werden, dass dieses Ion über eine Kinetik 1. Ordnung zerfällt. Unter Anwendung der ARRHENIUSgleichung konnte die Aktivierungsenergie des Komplexzerfalls mit  $E_A \approx 79 \text{ kJ/mol}$  bestimmt werden. Aus dem Zerfall entsteht über diverse Intermediate eine neue thermodynamische Hauptspezies (Gehalt  $\approx 90\%$ ), die wahrscheinlich die racemische Variante des im Folgenden beschriebenen  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Komplexanions ist. Dieses zweite strukturell aufgeklärte Komplexanion  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$  ist aus Mischungen von Aluminiumkationen und enantiomerenreiner Äpfelsäure zugänglich. Über die Wahl der Kristallisationsbedingungen ist es möglich, Einfluss auf das Kation zu nehmen, das in das Kristallgitter eingebaut wird. Wird zur pH-Einstellung wässrige Ammoniaklösung verwendet, so werden im Kristall Aluminiumhexaaquoionen gefunden (=  $\text{Al-Al}_4\text{Malat}_4$ ). Bei Verwendung von Imidazol als Base werden ausschließlich Imidazoliumionen als Kationen im Kristall eingebaut (=  $\text{Imi-Al}_4\text{Malat}_4$ ). Kristallographisch bedeutsam ist, dass die Imidazol-Variante strukturell sehr gut bestimmt werden konnte, da sich zwischen den Komplexanionen und den Imidazoliumionen Wassermoleküle befinden, die über definierte Wasserstoffbrückenbindungen zu einer starren Anordnung der Ionen beitragen. Im Gegensatz dazu werden in der  $\text{Al-Al}_4\text{Malat}_4$ -Verbindung zwischen den Anionen und Al-Kationen im Kristall größere Bereiche geschaffen, in denen sich mehrere Wassermoleküle und wahrscheinlich ein Nitration befinden. Diese Besetzung führt zu Problemen in der Strukturanalyse. Trotz dieser Probleme konnte auch in dieser Variante die Struktur des Komplexanions zweifelsfrei bestimmt werden. Sie ist die gleiche wie in der Imidazol-Variante. Bei dem  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Anion handelt es sich um eine thermodynamisch stabile Spezies. Aus diesem Grund findet nach dem Lösen der Kristalle in Wasser auch kein größerer Speziesumbau statt. Diese thermodynamische Spezies ist für die Elementspeziesanalyse von Aluminium-Malat-

Modellen von sehr großer Wichtigkeit, da sie es ist, die in fast allen Modelllösungen die Hauptspezies stellt. Zur Untermauerung dieser Aussage wurden in dieser Arbeit verschiedene Experimente mit Aluminium-Malat-Modelllösungen unternommen. Obwohl in biologischen Systemen vornehmlich enantiomerenreine Äpfelsäure bedeutsam ist, wurde zusätzlich auch die racemische Säure in analoger Weise untersucht. Es konnte dabei gezeigt werden, dass zwischen den beiden Modellsystemen Gemeinsamkeiten, Ähnlichkeiten, aber auch Unterschiede existieren. Aus den Variationen des pH-Werts und des Metall-zu-Ligand-Verhältnisses konnten für beide Systeme (Mischungen mit L- und DL-Äpfelsäure) wichtige Aussagen zu Speziesstabilitäten getroffen werden. Anhand verschiedener Experimente konnte gezeigt werden, dass die mit II und V bezeichneten Spezies in den beiden Systemen (L- und DL-Äpfelsäure) die gleiche Ladung und die gleiche Stöchiometrie aufweisen. Aus geringen Retentionszeitunterschieden wird aber deutlich, dass es sich nicht um identische Ionen handeln kann. Wahrscheinlich liegen Diastereoisomere vor, aus deren etwas anderer Konstitution eine unterschiedliche Wechselwirkung mit der stationären Phase resultiert. In diesem Zusammenhang wurden auch Untersuchungen an Modellen durchgeführt, die u.a. aus Äpfelsäuremischungen mit verschiedenen Enantiomerenüberschüssen bestanden. Aus der durchgeführten schrittweisen Veränderung des Enantiomerenüberschusses konnten jedoch keine eindeutigen Aussagen getroffen werden, da die chromatographische Trennleistung des Systems im Vergleich mit den geringen Retentionszeitunterschieden zu gering ist. Dennoch bleibt festzuhalten, dass die Spezies II und V des jeweiligen L- und DL-Systems wahrscheinlich analog aufgebaute Komplexionen sind. Da Spezies II des Al-L-Malat-Modellsystems das kristallin erhältliche  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Anion ist, bedeutet dies für das Al-DL-Malat-System, dass für dieses Speziessignal gewisse Strukturaussagen auch ohne eine Kristallstrukturbestimmung getroffen werden können. Zusätzlich dazu wurde die Speziesverteilung in Aluminium-Malat-Modellen unter physiologischen Bedingungen (0,7% NaCl, 37 °C) untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass auch unter diesen Bedingungen das  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Anion die wichtige Carbonsäure-Spezies ist.

Anhand der chromatographischen Trennungen wurde deutlich, dass noch weitere anionische Komplexspezies in den Modellen enthalten sind. Die Kristallisation dieser Spezies muss als ein Hauptanliegen in der Al-Malat-Speziesanalytik angesehen werden, da nur auf diese Weise eindeutige Aussagen zur Struktur getroffen werden können. In erster Linie ist hier die postulierte  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ -Spezies des DL-Systems zu nennen. Bislang konnten aus den Kristallisationsexperimenten keine Kristalle erhalten werden; oft entstand ein



polymeres Produkt, in dem Aluminiumkationen und Malatliganden enthalten sind. Wahrscheinlich kann die aufgetretene Reaktion als Polykondensation gedeutet werden. Sowohl für dieses Spezies, als auch für Spezies V in beiden Modellsystemen (L und DL-Äpfelsäure) ist das Auffinden der geeigneten Kristallisationsbedingungen eine Aufgabe zukünftiger Untersuchungen. Weiterhin konnte in dieser Arbeit die Existenz eines möglichen  $\text{AlMalat}_2$ -Komplexes nicht bestätigt oder widerlegt werden. Dieses Analogon zum  $\text{AlCit}_2$ -Komplex sollte prinzipiell existent sein und würde eine wichtige Ergänzung für mononucleare Spezies darstellen.

Tartronsäure spielt in biologischen Systemen im Vergleich zur Citronen- und Äpfelsäure eine wesentlich geringere Rolle. Aus komplexchemischer Sicht ist sie, aufgrund ihrer Ähnlichkeit zur Äpfelsäure, jedoch sehr interessant. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit auch Modellsysteme von Aluminium-Tartronat-Mischungen untersucht, wobei in erster Linie der Einfluss des pH-Wertes auf die Speziesausbildung in den Modelllösungen interessierte. Im Vergleich zur Äpfelsäure fehlt der Tartronsäure nur eine  $\text{CH}_2$ -Gruppe. Dies hat deutliche Auswirkungen auf das Komplexbildungsverhalten, da dieser Ligand nicht befähigt ist, mit seinen drei funktionellen Gruppen an einem Aluminiumkation gleichzeitig zu binden. Daher bilden sich entweder Bichelate zu einem Metallkation und einer freien funktionellen Gruppe aus, oder es entstehen polynucleare Komplexe, in denen der Tartronsäureligand verbrückend wirkt. Diese speziellen Eigenschaften des Liganden können auch als Erklärung zur gefundenen Speziesvielfalt herangezogen werden. Mittels chromatographischer Trennungen konnten in den Modellen bis zu zwölf anionische Spezies nachgewiesen werden. Es hat sich gezeigt, dass die Ausbildung der verschiedenen Spezies empfindlich vom Modell-pH-Wert abhängt. In einem Bereich von pH 2 bis pH 9 konnten die Stabilitätsbereiche der verschiedenen Komplexanionen ermittelt werden. Zusätzlich dazu konnten auch die Ladungen der Ionen über ein Retentionsmodell der Ionenchromatographie ermittelt werden. Zur Zeit liegt nur eine kristallographisch beschriebene Struktur eines Al-Tartronat-Kristalls vor; während dieser Arbeit war es jedoch nicht gelungen, zweifelsfrei einem chromatographischen Signal der Modelllösungen dieses Speziesanion zuzuweisen. Obwohl bislang keine strukturellen Aussagen zu den anionischen Speziessignalen möglich sind, konnten über diverse Experimente bereits wichtige Eigenschaften zu den Komplexionen ermittelt werden. In zukünftigen Untersuchungen sollte daher zunächst der Herstellung kristallisierter Spezies Beachtung geschenkt werden.

In dieser Arbeit wurden auch weitere Carbonsäureliganden untersucht, wobei beachtet werden muss, dass bereits bei *M. Busch* Aluminium-Ligand-Modelle der Oxal- und Bernsteinsäure bearbeitet wurden. In Aluminium-L-Tartrat-Modellen konnte eine anionische Spezies gefunden werden, die eine ausreichende thermodynamische Stabilität für eine chromatographische Trennung aufweist. Für zukünftige Untersuchungen an diesem Modellsystem darf das Komplexbildungsverhalten der DL-Weinsäure und der *meso*-Weinsäure nicht unberücksichtigt bleiben. Als eine zweite interessante Hydroxycarbonsäure darf die Isocitronensäure angesehen werden. Die geringfügig andere Konstitution im Vergleich zur Citronensäure führt zu drastischen Auswirkungen auf die Speziesausbildung und Speziesstabilität. In Al-Isocitrat-Modellen konnten mittels chromatographischer Techniken keine höhergeladenen anionischen Spezies nachgewiesen werden. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass zwei der gefundenen anionischen Spezies bei einer Verringerung der Eluentkonzentration während der Trennung zerfallen, was auf eine geringe thermodynamische Stabilität bzw. eine kinetische Labilität hindeutet.

Neben den Aluminium-Speziiierungen wurden in dieser Arbeit auch Untersuchungen an anderen Metall-Carbonsäure-Modellen durchgeführt. In der Literatur sind bereits mehrere zum Aluminium analog aufgebaute Gallium-Citrat-Kristalle beschrieben, weshalb teilweise für beide Metallkationen eine vergleichbare Komplexchemie postuliert wird. Aus den chromatographischen Untersuchungen an Ga-Citrat-, Ga-Oxalat- und Ga-Malat-Modellen in dieser Arbeit geht jedoch hervor, dass die Komplexchemie in Lösung deutliche Unterschiede aufweist: Es konnten keine vergleichbaren Speziesbilder in den Modellen gefunden werden und es wurde deutlich, dass die Austausch-Kinetik bei Galliumspezies deutlich schneller abläuft. Somit weist die Komplexchemie beider Metalle in Lösung signifikante Unterschiede auf, weshalb eine Gleichsetzung beider Systeme, wie sie in Publikationen teilweise propagiert wird, kritisch angesehen werden muss. Auch die chromatographische Trennbarkeit von Eisen(III)-Carbonsäure-Spezies wurde in dieser Arbeit untersucht. Im Gegensatz zu den Gallium-Modellen enthalten die Eisen-Modelle (Fe-Citrat und Fe-Oxalat) stabile höhergeladene Komplexspezies. Obwohl Eisen(III) im Vergleich zum Aluminium(III) eine schnellere Kinetik (Ligandaustauschrate) besitzt, konnte selbst bei erhöhten Säulentemperaturen kein Speziesumbau während der Trennung festgestellt werden. Daraus darf geschlossen werden, dass die vorliegenden Komplexe thermodynamisch sehr stabil sind oder es sich um inerte Komplexe handelt, was im

Widerspruch zur Ligandaustauschrates (von  $\text{H}_2\text{O}$ ) bei Eisen(III)-Ionen steht. Im Gegensatz zu den Komplexen der Metalle Al(III), Ga(III) und Fe(III) dürfen Cr(III)-Komplexe als inert angesehen werden. Dies hat zur Folge, dass während der chromatographischen Trennung nicht mit Komplexumbaureaktionen auf der Trennsäule gerechnet werden muss. Für Cr-Citrat- und Cr-Oxalat-Modelle wurden Experimente zur Ladungsbestimmung und Temperaturstabilität durchgeführt. In den erhaltenen Chromatogrammen konnten keine erhöhten Basislinien gefunden werden, was darauf hindeutet, dass während der Trennung Komplexe nicht zerfallen. Hervorzuheben ist, dass es bei der Trennung des Cr-Oxalat-Modells gelungen ist, die beiden Isomere *cis*-CrOx<sub>2</sub> und *trans*-CrOx<sub>2</sub> unter Verwendung niedriger Eluentkonzentrationen zu trennen. Aus den chromatographischen Trennungen der Eisen- und Chromspezies kann geschlossen werden, dass die verwendete Methode der IC-ICP-AES-Kopplung auch für solche Elementspezifizierungen von großem Nutzen sein kann.

Auf methodischem Gebiet konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die Kombination der recht unterschiedlichen analytischen Techniken der Kristallographie für Spezifizierungen im festen Zustand sowie der Chromatographie für Spezifizierungen in Lösung hilft, die Spezies zu charakterisieren und die Komplexchemie unter thermodynamischen und kinetischen Gesichtspunkten besser zu verstehen. Über die Nutzung von verschiedenen Elutions-Profilen konnten in dieser Arbeit auch kompliziert zusammengesetzte Speziesmischungen getrennt werden. Dazu war es erforderlich, das Gradientenprogramm den jeweiligen Retentionseigenschaften der Spezies anzupassen. Es konnte gezeigt werden, dass es mittels der Gradiententechnik möglich ist, auch Mischungen zu trennen, in denen Spezies mit Ladungen von (1–) bis (6–) enthalten sind: die Trennung einer Multi-Spezies-Mischung, in der die Spezies  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ ,  $\text{Al}_4\text{Malat}_4$ ,  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  und  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$  enthalten waren, war innerhalb von 20 min möglich. Zur Weiterentwicklung der Detektionsmethode wurden mit dem ICP-AES und dem ICP-MS Versuche unternommen, neben dem Metall- auch den Kohlenstoffgehalt in den Speziessignalen zu bestimmen. Es hat sich gezeigt, dass die Aufnahme und Deutung der Kohlenstoffspur des Chromatogramms aufgrund von Verunreinigungen und Interferenzen schwierig ist. Da das ICP-MS eine simultane Bestimmung von Aluminium und Kohlenstoff erlaubt und sich hier im Vergleich zum ICP-AES etwas robuster zeigt, ist diese Detektionsart vorzuziehen. Aus den durchgeführten Verhältnisbestimmungen konnten – unter Nutzung bekannter Spezies als Standards – für einige noch nicht näher charakterisierte Komplexe bereits erste Aussagen zu deren Komplexstöchiometrie getroffen werden.

Mit den Plasma-Detektionstechniken werden aufgrund der hohen Temperaturen Quantifizierungen des Gesamt-Aluminiums der Komplexe ermöglicht. Zusätzlich wurden in dieser Arbeit aber auch mit dem Reagenz Tiron verschiedene Experimente durchgeführt, durch die thermodynamische und kinetische Aussagen möglich werden, da Tiron als Konkurrenzligand fungiert und nur mit freien Al-Kationen Komplexe bildet, die detektierbar sind. Dabei kann die gebildete Menge an Al-Tiron-Komplex aufgrund der geänderten UV-Absorption photometrisch verfolgt werden. Zur Charakterisierung der thermodynamischen Komplexbildungseigenschaften diverser Carbonsäuren wurden zu vorgegebenen  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$ -Lösungen unterschiedliche Mengen an Carbonsäuren gegeben. Durch die Ausbildung der Aluminium-Carbonsäure-Komplexe nimmt der Gehalt an komplexiertem  $\text{Al}(\text{Tiron})_3$  ab, was photometrisch quantifizierbar ist. Das größte Komplexbildungspotential wurde für Citronensäure gefunden. Oxalsäure zeigte ein gutes, die L-, DL-Äpfelsäure und Tartronsäure ein mittleres Komplexbildungspotential. In anderen Experimenten wurde der Verlauf des Komplexabbaus von bekannten Al-Carbonsäure-Spezies in Gegenwart von Tiron als photometrisch aktives Reagenz zeitlich verfolgt. Durch die Ausführung dieser Experimente bei verschiedenen Temperaturen konnten nähere Aussagen zur Kinetik des Komplexzerfalls getroffen werden. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die gleichen kinetischen Daten zum Komplexzerfall des  $\text{Al}_4\text{Malat}_6$ -Anions auch mit der Tiron-Methode gefunden wurden, was nochmals die Annahme einer Kinetik 1. Ordnung bestätigt. Die beiden Spezies  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$  und  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$  besitzen eine vergleichbare thermodynamische Stabilität. In Gegenwart von Tiron bildet sich jedoch in beiden Fällen der deutlich stabilere Al-Tiron-Komplex. Aus den transienten Messungen geht hervor, dass es sich bei dem  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ -Ion um einen inerten Komplex handelt, da der Komplexzerfall bei Raumtemperatur viele Stunden in Anspruch nimmt. Im Gegensatz dazu muss das  $\text{Al}_3\text{Cit}_2$ -Ion als labil eingestuft werden, da selbst bei einer Temperatur von 1 °C der Komplexzerfall nach 20 min quantitativ abgelaufen ist. Mittels photometrischer Tiron-Detektion konnten somit Aussagen zur kinetischen Stabilität der Spezies getroffen werden, die mit der quantitativen ICP-AES-Kopplung nicht zugänglich waren. Ergänzend zu den beschriebenen Misch-Experimenten wurden mit Tiron als Nachsäulenderivatisierungsreagenz weitere kinetische Daten von Aluminium-Carbonsäure-Spezies zugänglich. Es wurden Umsatzraten der Derivatisierungsreaktion von quantitativ (z.B. bei  $\text{Al}^{3+}$ ) bis nicht nachweisbar (z.B.  $\text{Al}_3\text{Cit}_3$ ) gefunden, wobei über die Temperaturvariation der Nachsäulen-Reaktionsschleife (0 °C bis 70 °C) ein Einfluss auf die Reaktionskinetik genommen werden konnte.

## 15 Experimenteller Teil

### 15.1 Verwendete Geräte

Gerät	Typ	Hersteller
Ionenchromatograph	Dionex 500 Ionenchromatograph	Dionex, Idstein
Eluent Organizer	Dionex EO 1	Dionex, Idstein
Chromatography-Enclosure	Dionex LC 20	Dionex, Idstein
Gradientenpumpe	Dionex GP 40	Dionex, Idstein
Detektor UV	Dionex AD 20	Dionex, Idstein
Injektionsventil	Rheodyne 9126-042	Rheodyne, Rohnert Park (USA)
Injektionsspritze	500 µL	Knauer, Berlin
Probenschleife	100 µL PEEK	
Kapillaren u. Fittings	PEEK, PE und Tefzel	
Detektor ICP-AES	SpectroFlame P	Spectro Analytical Instruments GmbH (Kleve)
Detektor ICP-MS	7500ce	Agilent Technologies
Spektral-Photometer	DMR 10 Spalt: 1 nm; 1-cm-Quarz-Küvette	Zeiss, Oberkochen
Waage	KERN 770	Kern

Typ:	Phenomenex STAR-ION A300	Säule von M. R. DR51 VBC EDMA 1
Substrat:	PS-DVB-Copolymer	PS-DVB-Copolymer
Funktionalität:	quartäre Ammoniumgruppen	quartäre Ammoniumgruppen
Kapazität / µeq/g	40	72
Säulenmaterial:	PEEK	PEEK
Säulendimension	Länge 100 mm / ID 4,6 mm	Länge 100 mm / ID 4,0 mm
Staudruck	ca. 40 bar bei 1 ml/min	ca. 92 bar bei 1 ml/min

## 15.2 Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Qualität	Hersteller
Aluminiumnitrat Nonahydrat	p.a.; 98,5%	Merck
Ammoniumacetat	98%	KMF
Ammoniumhydroxid	p.a.; 25%ig	Fluka
Argon (für ICP-AES)	4.6	
Bernsteinsäure	> 99,5%, p.a.	Fluka
Chinolin	97%	Merck
Chromnitrat Nonahydrat	99%	ABCR, Karlsruhe
Citronensäure wasserfrei	> 99,5%, microselect	Fluka
DL-Äpfelsäure	purum, 99%	Fluka
DL-Isocitronensäure Trinatrium hydrat	98%	ACROS
DL-Milchsäure	80%ige Lösung	P. Arauner KG, Kitzingen
Eisennitrat Nonahydrat	pa	Chemikalienausgabe
Gallium	99,9999	-
Imidazol	p.a., 99%	Merck-Schuchardt
Itaconsäure	>99%	Fluka
L-Äpfelsäure	p.a.	Fluka
L-Weinsäure	>99,5%	Fluka
Malonsäure	> 99%	Fluka
Natriumazid	p.a.; 99%	Fluka
Oxalsäure-Dihydrat	p.a.; 99,5%	Fluka
pH-Puffer	pH 4,01 und 7,00	WTW, Weilheim
Reinstwasser	0,054 µS	Millipore
Salpetersäure	p.a.; mind. 65%	Merck
Salpetersäure	69% suprapur	BASF AG
Salzsäure	p.a.; mind. 37%	Merck
Tiron (Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure Dinatriumsalz)	für komplex. Titraktionen	Merck
Trinatriumcitrat Dihydrat	p.a.; 99%	Merck

### 15.3 Herstellen des Eluenten und der Modelllösungen

**Eluent-Stammlösung:** Durch Verdünnen von 70 ml konz. Salpetersäure (subboiled) mit Wasser auf 1000 ml wurde eine ca. 1 molare Lösung erhalten, deren genauer Gehalt anschließend durch Titration bestimmt wurde.

**Nitrat-Eluent:** Zum Herstellen des Eluenten wurden z.B. 225 ml einer 0,891 molaren Säurelösung mit ca. 1700 ml Wasser verdünnt, zur pH-Einstellung wurde Ammoniaklösung zugesetzt und mit Wasser auf 2000 ml aufgefüllt (= 100 mmol/L Nitrat). Von diesem Ausgangseluenten wurde unter Zumischung von bidest. Wasser mit Hilfe der Gradientenpumpe die gewünschte Endkonzentration hergestellt. Durch die ionenchromatographische Kontrolle der Nitratkonzentration in einer Eluentreihe konnte die Absolutkonzentration der gemischten Eluenten bestätigt werden.

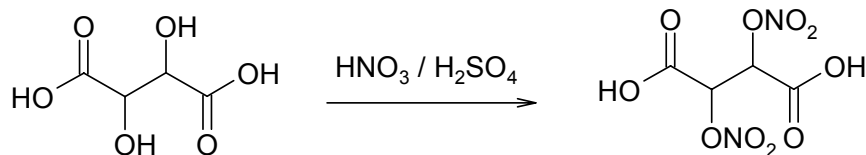
**Tiron-Nachsäulenderivatisierungsreagenz:** 60 g Ammoniumacetat und 100 mg Tiron werden in 1000 mL bidest. Wasser gelöst. Das Reagenz ist kühl gelagert längere Zeit haltbar.

Stammlösungen	Ansatz
Aluminium	13,89 g Aluminiumnitrat Nonahydrat in 1000 mL Wasser lösen ( $\beta(\text{Al}) = 1000 \text{ mg/L}$ , $c = 37 \text{ mmol/L}$ )
Gallium	500 mg Gallium in 10 mL konz. HCl und 5 mL $\text{HNO}_3$ lösen, dann auf 500 mL mit Reinstwasser auffüllen ( $\beta(\text{Ga}) = 1000 \text{ mg/L}$ , $c = 14 \text{ mmol/L}$ )
Eisen	0,723 g Eisennitrat Nonahydrat in 100 mL Wasser lösen ( $\beta(\text{Fe}) = 1000 \text{ mg/L}$ )
Chrom	0,770 g Chromnitrat Nonahydrat in 100 mL Wasser. ( $\beta(\text{Cr}) = 1000 \text{ mg/L}$ )
Äpfelsäure	2,418 g DL- oder L-Äpfelsäure in 500 mL Wasser ( $c = 37 \text{ mmol/L}$ )
Bernsteinsäure	2,158 g Bernsteinsäure wasserfrei in 500 mL Wasser ( $c = 37 \text{ mmol/L}$ )
Citronensäure	3,554 g Citronensäure wasserfrei in 500 mL Wasser ( $c = 37 \text{ mmol/L}$ )
Isocitronensäure	0,511 g Isocitronensäure Trinitrat Hydrat in 50 mL Wasser ( $c = 37 \text{ mmol/L}$ )
Malonsäure	1,925 g Malonsäure in 500 mL Wasser ( $c = 37 \text{ mmol/L}$ )
Oxalsäure	2,330 g Oxalsäure-Dihydrat in 500 mL Wasser ( $c = 37 \text{ mmol/L}$ )
Weinsäure	2,777 g L-Weinsäure in 500 mL Wasser ( $c = 37 \text{ mmol/L}$ )
Tartronsäure	2,222 g Tartronsäure in 500 mL Wasser ( $c = 37 \text{ mmol/L}$ )
Maleinsäure	2,147 g Maleinsäure in 500 mL Wasser ( $c = 37 \text{ mmol/L}$ )
Glutarsäure	2,444 g Glutarsäure in 500 mL Wasser ( $c = 37 \text{ mmol/L}$ )
Itaconsäure	2,407 g Itaconsäure in 500 mL Wasser ( $c = 37 \text{ mmol/L}$ )
Milchsäure	2,083 g Milchsäure (80%ig) in 500 mL Wasser ( $c = 37 \text{ mmol/L}$ )

Zur Konservierung enthalten jeweils 100 ml Carbonsäure-Standard 1 mL Natriumazid-Lösung mit  $\beta(\text{NaN}_3) = 2 \text{ g/L}$ .

## 15.4 Darstellung der Tartronsäure

**Arbeitsvorschrift nach [111] zur Darstellung des Weinsäuredinitrats („Dinitro-weinsäure“) (MW = 240,0)**



[Hinweis: „Dinitroweinsäure“ ist keine sehr stabile Verbindung! Wird sie Hitze ausgesetzt, so kann sie sich zersetzen (sie brennt z.B. lebhaft nach dem Anzünden ab). Aus diesem Grund soll die Reaktionsmischung nicht erwärmt werden. Auf Schlag zeigt das trockene Produkt keine Reaktion. Zur Sicherheit sollte eine zusätzliche Schutzscheibe benutzt und mit gekühlten Lösungsmitteln gearbeitet werden.]

Zu Weinsäure (15 g, 0,1 mol) wurden in einem 250 ml Kolben mit Tropftrichter und Druckausgleich unter Rühren 45 ml konz. HNO<sub>3</sub> gegeben. Anschließend wurden langsam 45 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter Rühren dazugetropt, wobei die entstehende Wärme über ein Eisbad abgeführt wurde. Nach erfolgter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Zugabe hatte sich die Weinsäure vollkommen gelöst. Diese Mischung wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt und danach wurde eine zweite Zugabe von 45 ml konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter langsamem Zutropfen durchgeführt (Temperaturkontrolle!). Nach ca. 10 min wurde die Lösung trüb und das weiße feinkristalline Produkt fiel aus. Es wurde noch 1 d bei Raumtemperatur gerührt, die Reaktionsmischung im Eisbad gekühlt und dann die Säure vom Produkt mit einer Umkehrfritte abgesaugt. Nachdem das Produkt von der Säure befreit war, wurden 80 g zerstoßenes Eis zügig in die Fritte gegeben und gründlich durchgemischt. Das Wasser aus dem Gemisch von Eis und Kristallen wurde über die Fritte abgesaugt. Das Filtrat wurde 3mal mit 40 ml Ether (im Eisbad zuvor auf 0 °C gekühlt) ausgeschüttelt. Die abgetrennte Etherphase wurde zusammen mit der Eis-Produkt-Mischung in einen Schütteltrichter gegeben, wobei nun das Produkt in die organische Phase ging. Die Etherphase wurde 3mal mit etwas Eiswasser gewaschen, mit Calciumchlorid (oder Natriumsulfat) getrocknet und über einen Glasfildertiegel filtriert. Der Ether wurde in einer Kristallisierschale bei Raumtemperatur abgedampft, wobei das Produkt als weißer Feststoff zurückblieb.

**Ausbeute:** 14,2 g Weinsäuredinitrat (0,059 mol, Ausbeute ≈ 60%).

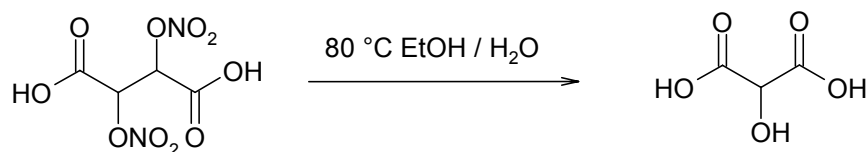
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, d-Aceton): 6,33 ppm (s, 2H, CH), ≈ 10 ppm (bs, 2H, COOH)

**<sup>13</sup>C-NMR:** 76,6 ppm (HCONO<sub>2</sub>), 164,8 ppm (COOH)



### Arbeitsvorschrift nach [111] zur Darstellung

#### der Tartronsäure (Hydroxymalonsäure) (MW = 120,1) aus Weinsäuredinitrat



Ein Gemisch aus 20 ml 96%igem Ethanol und 25 ml Wasser wurde in einem 250 ml Weithalskolben im Ölbad auf 80 °C vorgewärmt. Nun wurde Weinsäuredinitrat (14 g, 0,1 mol) unter Rühren vorsichtig in Portionen zu ca. 1 g im Laufe von 5 min zugefügt. Eine sehr lebhafte Gasentwicklung kennzeichnete die Reaktion. Nach vollständiger Zugabe wurde weitere 15 min bei 80 °C gerührt und anschließend die Lösungsmittel so schnell wie möglich bis zum weißen kristallinen Rückstand im Vakuum abgezogen. Das Produkt wurde 2mal mit je 15 ml trockenem Ether für 30 min unter Rückfluss ausgekocht und anschließend im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 3,7 g Tartronsäure (0,031 mol, Ausbeute  $\approx$  60%)

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz, d-Aceton): 4,72 ppm (s, 1H, CH)

**$^{13}\text{C-NMR}$** : 72,6 ppm (HCOH), 170,2 ppm (COOH)

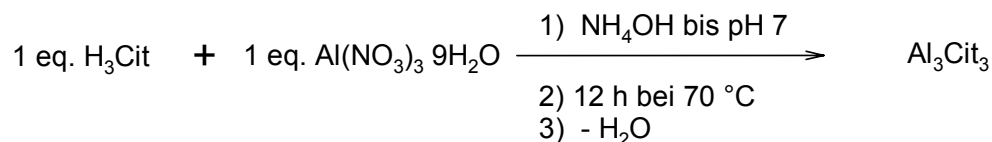
### Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Galliumnitrat $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ aus Gallium

Elementares Gallium (2,1433 g, 30,7 mmol) wurden mit 20 mL konz.  $\text{HNO}_3$  versetzt und 2 d bei 80 °C gerührt, wobei sich das Metall langsam in der Säure löste. Nach vollständiger Reaktion wurde der gelblichen Reaktionsmischung durch Vakuum etwas Wasser entzogen und sie anschließend in einem Eisbad gekühlt. Nach kurzer Zeit wurde die Reaktionsmischung fest und es kristallisierte Galliumnitrat aus, das filtriert, zerkleinert und im Vakuum kurz getrocknet wurde. Es konnten 13,4 g einer nichtstöchiometrischen Verbindung erhalten werden, wobei 1 g Produkt 2,30 mmol Gallium enthielt.

## 15.5 Darstellung der kristallinen Verbindungen

**Arbeitsvorschrift nach [26] zur Darstellung von**

**$(\text{NH}_4)_5[\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (MW = 940,36)  $\equiv \text{Al}_3\text{Cit}_3$**

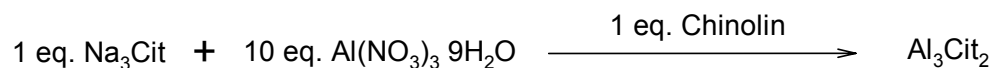


In 200 ml dest. Wasser wurden Aluminiumnitrat  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (75 g, 0,2 mol) und Citronensäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (42 g, 0,2 mol) bei  $70^\circ \text{C}$  gelöst. Konzentrierte wässrige Ammoniaklösung wurde bis zum Erreichen von pH 7 unter Rühren dazugegeben. Diese Mischung wurde für 12 h bei  $70^\circ \text{C}$  gerührt und anschließend am Vakuum auf ca. 50 ml eingengt. Bei Raumtemperatur kristallisiert langsam das farblose Produkt. Zur weiteren Reinigung wurde das Komplexsalz dreimal umkristallisiert. Als Ausbeute ergaben sich nach drei Kristallisationsschritten 16%.

**Elementaranalyse:** Gew.-% berechnet für  $\text{C}_{18}\text{H}_{47}\text{N}_6\text{O}_{32}\text{Al}_3$ : C, 22,97; H, 5,04; N, 8,94. Gefunden: C, 20,86; H, 4,80; N, 8,74.

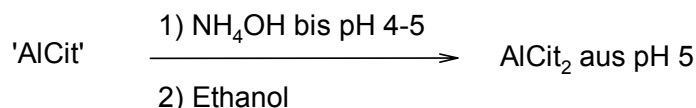
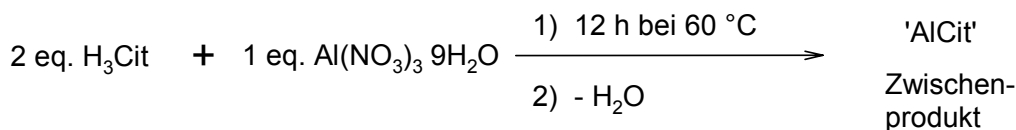
**Arbeitsvorschrift nach [29] zur Darstellung von**

**$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Al}_3(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]_2(\text{NO}_3)\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (MW = 1431,59)  $\equiv \text{Al}_3\text{Cit}_2$**



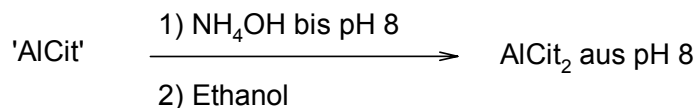
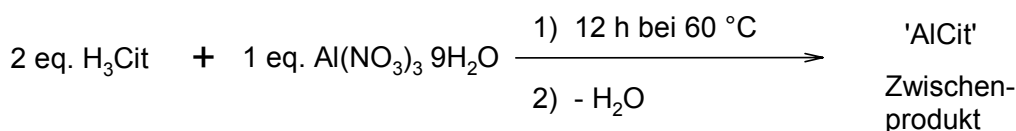
In 30 ml dest. Wasser wurde Aluminiumnitrat  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (7,5 g, 0,02 mol) und Trinatriumcitrat (0,6 g, 0,002 mol) gelöst. Unter Rühren wurde Chinolin (0,25 ml, 0,002 mol) zugetropft. Nach einigen Wochen bilden sich kleine weiße Kristalle aus der hellbraunen Reaktionslösung.

**Elementaranalyse:** Gew.-% berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{60}\text{NO}_{55}\text{Al}_7$ : C, 20,12; H, 4,22; N, 0,98. Gefunden: C, 19,38; H, 4,77; N, 0,89.

**Arbeitsvorschrift nach [30] zur Darstellung von** **$(\text{NH}_4)_4[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (MW = 530,39)  $\equiv$  AlCit<sub>2</sub> (aus pH 5)**

In 50 ml dest. Wasser wurden Aluminiumnitrat  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (18,8 g, 0,05 mol) und Citronensäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (19,2 g, 0,1 mol) gelöst. Nachdem die Lösung für 12 h bei 60 °C gerührt wurde, wurde das gesamte Wasser am Vakuum abgezogen. Das gummiartige Zwischenprodukt wurde anschließend in wenig Wasser gelöst und mit wässriger Ammoniumhydroxidlösung auf pH 4 bis 5 gebracht. Durch Zugabe von Ethanol konnte das kristalline Produkt nach wenigen Tagen erhalten werden. Ohne Ethanolzugabe und aus Reaktionslösungen mit pH 3,5 oder pH 6 dauerte die Kristallisation mehrere Wochen.

**Elementaranalyse:** Gew.-% berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_{17}\text{Al}$ : C, 27,15; H, 5,89; N, 10,57. Gefunden: C, 24,63; H, 5,61; N, 9,91.

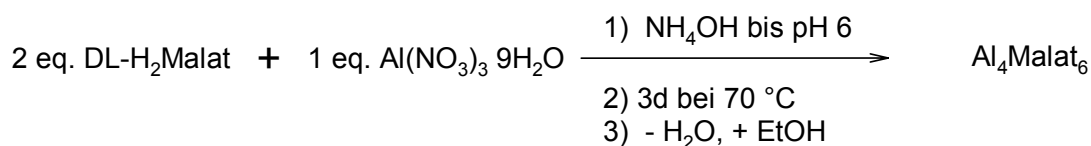
**Arbeitsvorschrift nach [23] zur Darstellung von** **$(\text{NH}_4)_5[\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (MW = 529,41)  $\equiv$  AlCit<sub>2</sub> (aus pH 8)**

In 50 ml dest. Wasser wurden Aluminiumnitrat  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (18,8 g, 0,05 mol) und Citronensäure  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (19,2 g, 0,1 mol) gelöst. Nachdem die Lösung für 12 h bei 60 °C gerührt wurde, wurde das gesamte Wasser am Vakuum abgezogen. Das gummiartige Zwischenprodukt wurde anschließend in wenig Wasser gelöst und mit wässriger Ammoniumhydroxidlösung auf pH 8 gebracht. Durch Zugabe von Ethanol konnte das kristalline Produkt nach wenigen Tagen erhalten werden, ohne Zugabe erst nach einigen Wochen.

**Elementaranalyse:** Gew.-% berechnet für:  $C_{12}H_{32}N_5O_{16}Al$ : C, 27,20; H, 6,09; N, 13,24.  
Gefunden: C, 26,56; H, 6,25; N, 13,04.

### Arbeitsvorschrift zur Darstellung von

$(NH_4)_6[Al_4(D-C_4H_3O_5)_3(L-C_4H_3O_5)_3] \cdot 6H_2O$  (MW = 1110,65)  $\equiv$  **Al<sub>4</sub>Malat<sub>6</sub>**



In 30 ml dest. Wasser wurden Aluminiumnitrat  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (15 g, 0,04 mol) und DL-Äpfelsäure (10,8 g, 0,08 mol) gelöst. Mit wässriger Ammoniaklösung wurde die Lösung auf pH 6 gebracht und anschließend für 3 d bei 70 °C gerührt. Nachdem ein Teil des Wassers im Vakuum abgezogen war, wurde getrocknetes Ethanol bis kurz vor der einsetzenden Trübung zugefügt. Das farblose Produkt entstand in langsamer Kristallisation nach einigen Tagen.

**Elementaranalyse:** Gew.-% berechnet für  $C_{24}H_{54}Al_4N_6O_{36}$ : C, 25,94; H, 4,90; N 7,57.  
Gefunden: C, 25,61; H, 4,91; N, 7,54.

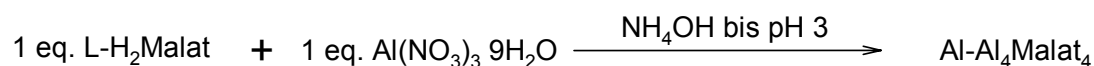
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, D<sub>2</sub>O): 2,1 ppm (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 2,3 ppm (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 3,65 ppm (d,  $J$  = 2,64 Hz, 2 H, CH), 3,85 ppm (d,  $J$  = 6,73 Hz, 2 H, CH), 4,35 ppm (d,  $J$  = 11,91 Hz, 2 H, CH).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, D<sub>2</sub>O): 38,0 ppm (CH<sub>2</sub>), 38,1 ppm (CH<sub>2</sub>), 38,7 ppm (CH<sub>2</sub>), 67,6 ppm (CH), 68,0 ppm (CH), 68,2 ppm (CH), 177,4 ppm (COO), 178,6 ppm (COO), 179,2 ppm (COO), 181,8 ppm (COO), 181,9 ppm (COO), 182,1 ppm (COO).

### Arbeitsvorschrift zur Darstellung von

$[(Al(H_2O)_6)[Al_4(L-C_4H_3O_5)_4(OH)_2(H_2O)_4](NO_3)] \cdot 13H_2O$  (MW = 1169,55)

(postulierte Zusammensetzung)  $\equiv$  **Al-Al<sub>4</sub>Malat<sub>4</sub>**



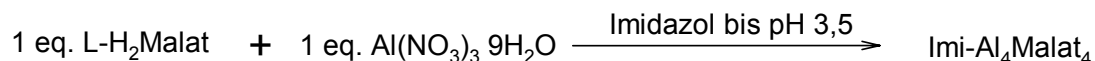
In 25 ml dest. Wasser wurden Aluminiumnitrat  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (3,0 g, 0,008 mol) und L-Äpfelsäure (1,1 g, 0,008 mol) bei Raumtemperatur gelöst. Mit wässriger Ammoniaklösung wurde die Reaktionsmischung auf pH 3 gebracht. Das kristalline Produkt konnte bei Raumtemperatur als feine Nadeln erhalten werden. Eine Umkristallisation des Komplexes war aus einer bei 50 °C mit dem Produkt gesättigten Lösung nach Lagerung bei 4 °C möglich.

**Elementaranalyse:** Gew.-% berechnet für  $C_{16}H_{60}Al_5NO_{48}$ : C, 16,42; H, 5,17; N 1,20. Gefunden: C, 18,88; H, 4,94; N, 0,95.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $D_2O$ ): 2,3 ppm (m,  $J = 2,21$  Hz, 12,32 Hz, 8 H,  $CH_2$ ), 4,35 ppm (dd,  $J = 2,10$  Hz, 12,00 Hz, 4 H, CH).

#### Arbeitsvorschrift zur Darstellung von

$(C_3N_2H_5)_2[Al_4(L-C_4H_3O_5)_4(OH)_2(H_2O)_4] \cdot 7H_2O$  (MW = 1002,55)  $\equiv$  Imi- $Al_4$ Malat<sub>4</sub>



In 25 ml dest. Wasser wurden Aluminiumnitrat  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (6,0 g, 0,016 mol) und L-Äpfelsäure (2,2 g, 0,016 mol) bei Raumtemperatur gelöst. Eine wässrige Imidazol-Lösung (10 g Imidazol gelöst in 10 ml dest. Wasser) wurde tropfenweise zum Reaktionsgemisch gegeben, bis pH 3,5 erreicht war. Aus der bei Raumtemperatur gelagerten Lösung bildeten sich nach wenigen Tagen prismenartige Kristalle.

**Elementaranalyse:** Gew.-% berechnet für  $C_{22}H_{46}Al_4N_4O_{33}$ : C, 26,36; H, 4,63; N 5,59. Gefunden: C, 25,36; H, 4,32; N, 5,65.

**$^1H$ -NMR** (400 MHz,  $D_2O$ ): 2,3 ppm (m,  $J = 1,93$  Hz, 12,27 Hz, 8 H,  $CH_2$ ), 4,34 ppm (dd,  $J = 1,72$  Hz, 12,10 Hz, 4 H, CH), 7,08 ppm (s, 2 H, N-CH-C), 8,29 ppm (s, 1 H, N-CH-N).

#### Versuch der Darstellung von $Na_6[Al_3(C_3H_2O_5)_3(C_2HO_5)_3] \cdot 15,6H_2O$

(MW = 1204,18) nach [118]

Es wurden Tartronsäure (0,36 g, 3 mmol) und Aluminiumnitrat  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  (0,373 g, 1 mmol) in 24 mL Wasser gelöst und anschließend mit 6 ml Natronlauge ( $c = 1$  mol/L) versetzt. Nach 30 min. erfolgte eine Zugabe von 10 mL Dimethylformamid. Danach wurde weitere 12 h gerührt, wobei sich nach einem Tag erste kleine Kristalle bildeten.

**Analytik:** Das ausgefallene Produkt wurde ausschließlich zu chromatographischen Tests verwendet. Aus den Chromatogrammen ist ersichtlich, dass es sich um einen anionischen Komplex handelt. Die Kristalle wurden nicht mit Röntgenmethoden kontrolliert. Da weiterhin in der Originalliteratur keine NMR-Daten vorhanden sind, wurde auch hier auf diese Messungen verzichtet. Es bleibt daher unklar, ob das gewünschte Produkt entstanden ist.

**Versuch der Darstellung weiterer kristalliner Aluminium-Tartronsäure-Spezies unter veränderten Kristallisationsbedingungen**

Neben der in [118] enthaltenen Vorschrift zur Herstellung der bislang einzig kristallographisch beschriebenen Al-Tartronsäure-Spezies wurden erste Versuche zur Herstellung weiterer kristalliner Verbindungen unternommen. Dazu wurden sowohl der pH-Wert der Mutterlauge, das Mischungsverhältnis zwischen Metall und Ligand, als auch die Base zur Einstellung des pH-Wertes variiert. Obwohl bislang noch keine brauchbaren kristallinen Produkte erhalten werden konnten, sollen jetzt die bereits gegangenen Strategien kurz aufgelistet werden.

**Versuche zur Darstellung von Al-Tartronat-Kristallen bei einem Metall:Ligand-Verhältnis von 1:2 und verschiedenen pH-Werten der Mutterlauge**

In 40 ml Wasser wurden Tartronsäure (3 g, 0,023 mol) und Aluminiumnitrat  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (4,3 g, 0,012 mol) gelöst und für 30 min bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die klare Lösung gleichmäßig in vier Teile geteilt und mit wässriger Ammoniaklösung auf die pH-Werte 5, 6, 7 und 8 gebracht. Aus keinem der Ansätze konnten bislang brauchbare Kristalle erhalten werden.

**Versuche zur Darstellung von Al-Tartronat-Kristallen bei einem Metall:Ligand-Verhältnis von 1:1 und pH 5**

In 10 ml Wasser wurden Tartronsäure (0,45 g, 0,0038 mol) und Aluminiumnitrat  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (1,4 g, 0,0038 mol) gelöst und mit wässriger Ammoniaklösung auf pH 5 gebracht. Dabei trübte sich die Lösung sehr schnell ein.

**Arbeitsvorschrift nach [30] zur Darstellung von** **$(\text{NH}_4)_4[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (MW = 373,13)**

Zu einem Gemisch aus  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (1,835 g, 3,5 mmol) und wasserfreier Citronensäure (1,35 g, 7 mmol) wurden 15 mL dest. Wasser gegeben 1 d gerührt. Bei 80 °C wurde mittels Vakuum eingeeengt, bis eine dickflüssige Lösung zurückblieb. Daraufhin wurde mit wässriger Ammoniaklösung auf pH 4,5 eingestellt. Nach etwa 5 d entstanden sehr kleine Kristalle (Ausbeute: 0,86 g).

**Arbeitsvorschrift nach [30] zur Darstellung von** **$(\text{NH}_4)_5[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (MW = 572,14)**

Zu einem Gemisch aus  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (1,835 g, 3,5 mmol) und wasserfreier Citronensäure (1,35 g, 7 mmol) wurden 15 mL dest. Wasser gegeben 1 d gerührt. Bei 80 °C wurde mittels Vakuum eingeeengt, bis eine dickflüssige Lösung zurückblieb. Daraufhin wurde mit wässriger Ammoniaklösung auf pH 8 eingestellt. Nach etwa 5 d entstanden sehr kleine Kristalle (Ausbeute: 0,29 g).

**Arbeitsvorschrift nach [124, 125] zur Darstellung von** **$(\text{NH}_4)_3[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (MW = 573,97)**

Zu einem Gemisch aus  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (1,835 g, 3,5 mmol) und wasserfreier Citronensäure (0,673 g, 3,5 mmol) wurden 15 mL dest. Wasser gegeben und 1 d gerührt. Im Anschluss daran wurde die Lösung bei 90 °C mit Hilfe des Vakuums eingeeengt und mit wässriger Ammoniaklösung auf pH 9 eingestellt. Nach etwa 10 d wurde ein sehr feinkristalliner Bodensatz erhalten (Ausbeute: 0,06 g).

**Elementaranalyse:** Gew.-% berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_{18}\text{N}_3\text{Ga}$ : C, 25,11; H, 5,27; N, 7,32. Gefunden: C, 23,20; H, 5,39; N, 12,32.

**Arbeitsvorschrift zur Darstellung einer bislang nicht weiter****charakterisierten Gallium-Citrat-Spezies**

Zu einem Gemisch aus  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (1,835 g, 3,5 mmol) und wasserfreier Citronensäure (0,6725 g, 3,5 mmol) wurden 15 mL dest. Wasser gegeben und 1 d bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde bei 90 °C im Vakuum eingeeengt und mit wässriger Ammoniaklösung auf pH 7 eingestellt. Nach etwa 5 d bildeten sich farblose Kristallplättchen.

**Arbeitsvorschrift nach [128] zur Darstellung von** **$(\text{NH}_4)_5\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (MW = 558,13)**

Citronensäure-monohydrat (21 g, 0,1 mol) und Eisennitrat (20 g, 0,05 mol) wurden in 20 mL Wasser gelöst und 48 h bei ca. 55 °C gerührt. Die Lösung wurde mit Ammoniak auf einen pH 5 bis 6 eingestellt und geteilt. Eine Hälfte der Lösung wurde durch weitere Ammoniakzugabe auf pH 8 gebracht. Nach dem Versetzen der Lösungen mit Alkohol wurden diese im Kühlschrank gelagert. Nach 6 d fielen in der Lösung mit pH = 8

rautenförmige, grünelbe Kristalle aus. In der Lösung mit pH 5 bis 6 fielen nur weiße Nadeln, die auf Citronensäure hindeuten, aus.

### **Versuch der Darstellung einer $CrCit_2$ -Spezies**

Diese Vorschrift ist der Darstellung von  $(NH_4)_5Fe(C_6H_4O_7)_2 \cdot 2H_2O$  nachempfunden.

21 g Citronensäure Monohydrat (21 g, 0,1 mol) und Chromnitrat (20 g, 0,05 mol) wurden in 20 mL Wasser gelöst und 48 h bei ca. 55 °C gerührt. Die Lösung wurde mit Ammoniak auf pH 5 bis 6 eingestellt und geteilt. Eine Hälfte der Lösung wurde durch weitere Ammoniakzugabe auf pH 8 gebracht. Nach dem Versetzen der Lösungen mit Alkohol wurden diese im Kühlschrank gelagert. Bislang sind unter den gewählten Bedingungen keine Kristalle entstanden.



## 16 Literatur

- 
- [1] A. F. Hollemann, E. Wiberg, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., Walter de Gruyter Verlag, Berlin – New York, **1995**.
- [2] L. F. Trueb, in *Die chemischen Elemente: ein Streifzug durch das Periodensystem*, Hirzel Verlag, Stuttgart, **1996**.
- [3] F.-X. Reichl (Hrsg.), in *Taschenatlas der Toxikologie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart – New York, **1997**.
- [4] W. Forth (Hrsg.), in *Allgemeine und spezielle Toxikologie*, 5. Aufl., Bibliographisches Inst. & F. A. Brockhaus AG, Wien – Zürich, **1987**.
- [5] G. Berthon, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 228, 319–341.
- [6] H. Bader (Hrsg.), in *Lehrbuch der Pharmakologie und Toxikologie*, 2. Aufl., Edition Medizin VCH, Weinheim, **1985**.
- [7] M. Busch, in Dissertation *Ionenchromatographische Elementspeziesanalytik des Aluminiums – Grundlagen und Anwendung am Beispiel der Hortensie (*Hydrangea macrophylla*)*, Universität Hannover, **2001**.
- [8] O. Happel, in Diplomarbeit *Untersuchungen zur Elementspeziesanalyse des Aluminiums in pflanzenrelevanten Proben mittels Anionenchromatographie und ICP-AES Detektion*, Philipps-Universität Marburg **2003**.
- [9] S. Sjöberg, L.O. Öhmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 2665.
- [10] F. Thomas, A. Maison, J.Y. Bottero, J. Rouiller, F. Genévrier, D. Boudot, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 1553.
- [11] F. Thomas, A. Maison, J.Y. Bottero, J. Rouiller, F. Montigny, F. Genévrier, *Environ. Sci. Technol.* **1993**, 27, 2511.
- [12] G. Sposito, in *The Environmental Chemistry of Aluminium*, 2. Aufl., CRC Lewis Publishers, Boca Raton, **1996**, 58.
- [13] A. E. Martell, R. M. Smith, in *Critical stability constants*, Vol. 6, 2. Aufl., Plenum Press, New York, **1989**.
- [14] P. Charlet, J. P. Deloume, G. Duc, G. Thomas-David, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1984**, 1, 222.
- [15] H. Beyer, W. Walter, in *Lehrbuch der organischen Chemie*, 22. Auflage, S. Hirzel Verlag Stuttgart, **1991**.
- [16] A. K. Powell, S. L. Heath, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 149, 59–80.
- [17] M. E. Farago, S. Amirhaeri, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 81, 205.

- 
- [18] T. Kiss, A. Lakatos, I. Bányai, P. Deckock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 461–469.
- [19] M. A. Lopez-Quintela, W. Knoche, J. Veith, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1984**, 80, 2313.
- [20] R. J. Motekaitis, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 18–23.
- [21] G. E. Jackson, *Afr. Tydskr. Chem.* **1982**, 35, 89.
- [22] A. L. O. de Noronha, L. Guimaraes, H. A. Duarte, *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, 3, 930–937.
- [23] M. Matzapetakis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Lakatos, K. Kiss, A. Salifoglou, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 618–619.
- [24] J. E. Gregor, H. K. J. Powell, *Aust. J. Chem.* **1986**, 39, 1851.
- [25] L. O. Öhman, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2565–2570.
- [26] R. Barron, T. L. Feng, L. Gurian, M. D. Healy, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 408–411.
- [27] T. Kiss, P. Rubini, A. Lakatos, D. Champmartin, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 228, 137–152.
- [28] A. Salifoglou, M. Dakanali, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Lakatos, I. Banyai, T. Kiss, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 252–254.
- [29] S. A. Malone, P. Cooper, S. L. Heath, *Dalton Trans.* **2003**, 4572–4573.
- [30] A. Salifoglou, T. Kiss, M. Matzapetakis, M. Kourgiantakis, M. Dakanali, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, A. Lakatos, I. Banyai, L. Iordanidis, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1734–1744.
- [31] H. Taube, *Chem. Rev.* **1952**, 50, 69.
- [32] N. Kläntschki u.a., in *Elementanalytik: instrumenteller Nachweis und Bestimmung von Elementen und deren Verbindungen*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg – Berlin – Oxford, **1996**.
- [33] A. M. Ure, C. M. Davidson, in *Chemical Speciation in the Environment*, Blackie Academic & Professional, Glasgow, **1995**.
- [34] S. Bi, X. Yang, F. Zhang, X. Wang, G. Zou, *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, 370, 984–996.
- [35] J. Ščančar, R. Milačič, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, 386, 999–1012.
- [36] P. Matuš, J. Kubová, M. Bujdoš, V. Streško, J. Medved, *Anal. Bioanal. Chem.* **2004**, 379, 96–103.
- [37] P. Matuš, J. Kubová, M. Bujdoš, J. Medved, *Talanta* **2006**, 70, 996–1005.
- [38] P. Matuš, J. Kubová, *Anal. Chim. Acta* **2006**, 573–574, 474–481.

- 
- [39] P. Matuš, J. Kubová, *J. Inorg. Chem.* **2005**, *99*, 1769–1778.
- [40] G. Alberti, G. D'Agostino, G. Palazzo, R. Biesuz, M. Pesavento, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1779–1787.
- [41] B. Walna, W. Spsychalski, J. Siepak, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1807–1816.
- [42] O. Drabek, L. Mladkova, L. Boruvka, J. Szakova, A. Nidodem, K. Nemecek, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1788–1795.
- [43] N. M. Hassan, J. D. Murimboh, A. L. R. Sekaly, R. Mandal, C. L. Chakrabarti, D. C. Grégoire, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384*, 1558–1566.
- [44] M. Grothe, A. Hils, E. Janßen, J. Eichhorn, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, *364*, 457–461.
- [45] O. Royset, *Anal. Chim. Acta* **1985**, *178*, 223–230.
- [46] O. Royset, *Anal. Chim. Acta* **1986**, *185*, 75–81.
- [47] K. J. Powell, *Analyst* **1998**, *123*, 797–802.
- [48] G. Wauer, H.-J. Heckemann, R. Koschel, *Microchim. Acta* **2004**, *146*, 149–154.
- [49] C. Feng, B. Shi, D. Wang, G. Li, H. Tang, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **2006**, *287*, 203–211.
- [50] J. Li, R. Xu, D. Tiwari, G. Ji, *Applied Geochem.* **2006**, *21*, 1750–1759.
- [51] A. Morita, H. Horie, Y. Fujii, S. Takatsu, N. Watanabe, A. Yagi, H. Yokota, *Phytochemistry* **2004**, *65*, 2775–2780.
- [52] T. P. Flaten, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *228*, 385–395.
- [53] A. Naumann, W. J. Horst, *J. Hortic. Sci. Biotechnol.* **2003**, *78*, 463–469.
- [54] P. Wang, S. Bi, L. Ma, W. Han, *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54*, 10033–10039.
- [55] P. Wang, S. Bi, S. Wang, Q. Ding, *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54*, 10040–10046.
- [56] S. Kikui, T. Sasaki, H. Osawa, H. Matsumoto, Y. Yamamoto, *Plant Soil* **2007**, *290*, 1–15.
- [57] D.-J. Kang, R. Ishii, *Plant Prod. Sci.* **2006**, *9*(3), 228–231.
- [58] A. Sanz-Medel, A. B. Soldado Cabezuelo, R. Milačič, T. B. Polak, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *228*, 373–383.
- [59] M. H. Nagaoka, T. Maintani, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1887–1894.
- [60] J. R. Missel, M. R. Schetinger, C. R. Gioda, D. N. Bohrer, I. L. Pacholski, N. Zanatta, M. A. Martins, H. Bonacorso, V. M. Morsch, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1853–1857.
- [61] M. A. Santos, S. Gama, L. Gano, E. Farkas, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1845–1852.

- 
- [62] K. Nagasawa, J. Akagi, M. Koma, T. Kakuda, K. Nagai, S. Shimohama, S. Fujimoto, *Life Science* **2006**, *79*, 89–97.
- [63] G. Guo, K. E. McMartin, *Toxicology* **2007**, *230*, 117–125.
- [64] G. Berthon, M. Venturini-Soriano, *J. Inorg. Biochem.* **1998**, *71*, 135–145.
- [65] G. Berthon, S. Desroches, F. Biron, *J. Inorg. Biochem.* **1999**, *75*, 27–35.
- [66] G. Berthon, S. Desroches, S. Daydé, *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *81*, 301–312.
- [67] G. Berthon, M. Venturini-Soriano, *J. Inorg. Biochem.* **2001**, *85*, 143–154.
- [68] G. Berthon, S. Daydé, D. Champmartin, P. Rubini, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *339*, 513–524.
- [69] G. Berthon, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *228*, 319–341.
- [70] A. Bodor, I. Bányai, L. Zékány, I. Tóth, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *228*, 163–173.
- [71] A. Bodor, I. Bányai, I. Tóth, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *228*, 175–186.
- [72] P. A. W. van Hess, A. –M. T. van Hess, U. S. Lundström, *Soil Biology & Biochemistry*, **2001**, *33*, 867–874.
- [73] E. Yoshimura, M. Akashi, T. Umemura, K. Tsundoda, *Anal. Sciences* **2004**, *20*, 373–374.
- [74] W. H. Kuan, M. K. Wang, P. M. Huang, C. W. Wu, C. M. Chang, S. L. Wang, *Water Reserch* **2005**, *39*, 3457–3466.
- [75] K. Shafran, O. Deschaume, C. C. Perry, *Advanced Engineering Materials* **2004**, *6(10)*, 836–839.
- [76] K. L. Shafran, C. C. Perry, *Dalton Trans.* **2005**, 2098–2105.
- [77] K. L. Shafran, O. Deschaume, C. C. Perry, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3415–3423.
- [78] M. Nofz, J. Pauli, M. Dressler, Ch. Jäger, W. Altenburg, *J. Sol-Gel Science and Technology* **2006**, *38*, 25–35.
- [79] C. C. Perry, K. L. Shafran, *J. Inorg. Biochem.* **2001**, *87*, 115–124.
- [80] P. Sipos, M. Schibeci, G. Peintler, P. M. May, G. Hefter, *Dalton Trans.* **2006**, 1858–1866.
- [81] X. Wang, S. Bi, N. Gang, Z. Wei, *Elektroanalysis*, **2001**, *13(15)*, 1279–1286.
- [82] P. Canizares, F. Martínez, C. Jiménez, J. Lobato, M. A. Rodrigo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 8749–8756.
- [83] A. J. A. Aquino, D. Tunega, G. Haberhauer, M. H. Gerzabek, H. Lischka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1979–1985.

- 
- [84] C. Exley, J. Beardmore, G. Rugg, *Int. J. Quant. Chem.* **2007**, 107, 275–278.
- [85] G. Borrmann, A. Seubert, *Anal. Chim. Acta* **1996**, 322, 233–239.
- [86] G. Borrmann, A. Seubert, *Anal. Chim. Acta* **1999**, 386, 77–88.
- [87] M. Busch, A. Seubert, *Anal. Chim. Acta* **1999**, 399, 223–235.
- [88] M. Busch, A. Seubert, *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, 366, 351–355.
- [89] T. Bantan-Polak, B. Mitrović, R. Milačič, *Anal. Chim. Acta* **2005**, 540, 83–89.
- [90] B. Kralj, I. Križaj, P. Bukevec, S. Slejko, R. Milačič, *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, 383, 467–475.
- [91] G. Schwedt, in *Taschenatlas der Analytik*, 2. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart – New York, **1996**.
- [92] D. A. Skoog, J. J. Leary, in *Instrumentelle Analytik*, 1. Aufl., Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, **1996**.
- [93] M. J. van Os, J. Slania, C. L. de Ligny, W. E. Hammers, J. Agterdendos, *Anal. Chim. Acta* **1982**, 144, 73.
- [94] P. R. Haddad, P. E. Jackson, in *Ion Chromatography – Principles and Applications*, J. Chromatogr. Library Vol. 46, 1. Aufl., Elsevier Verlag, Amsterdam, **1990**.
- [95] P. R. Haddad, C. E. Cowie, *J. Chromatogr. A* **1985**, 303, 321.
- [96] A. Diop, A. Jardy, M. Caude, R. Roset, *Analisis* **1986**, 14, 67.
- [97] A. Jardy, M. Caude, A. Diop, C. Curvale, R. Roset, *J. Chromatogr. A* **1988**, 439, 137.
- [98] D. R. Jenke, G. K. Pagenkopf, *Anal. Chem.* **1984**, 56, 85 und 88.
- [99] T. B. Hoover, *Sep. Sci. Tech.* **1982**, 17, 295.
- [100] P. Janoš, P. Aczel, *J. Chromatogr. A* **1996**, 749, 115.
- [101] K. Cammann (Hrsg.), in *Instrumentelle Analytische Chemie*, 1. Aufl., Spektrum, Akad. Verl., Heidelberg – Berlin, **2001**.
- [102] J. Weiss, in *Ionenchromatographie*, 2. erw. Aufl., VCH-Verlagsgesellschaft – Weinheim, **1991**.
- [103] S. Motellier, H. Pitsch, *J. Chromatogr. A* **1994**, 660, 211.
- [104] J. M. Mermet, M. Otto, H. M. Widmer, in *Analytical Chemistry*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim-New York, **1998**.
- [105] K. H. Viehweger, C. Eith, M. Kolb, A. Seubert, in *Praktikum der Ionenchromatographie, eine Einführung*, Metrohm AG, Herisau Schweiz.
- [106] J. Weiß, in *Ionenchromatographie*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, 228.

- 
- [107] G. Borrmann, in Dissertation *Vergleichende Untersuchungen zur Speziesanalytik des Aluminiums unter besonderer Berücksichtigung der Ionenchromatographie*, Universität Hannover **1997**.
- [108] A. Peukert, in Diplomarbeit *Untersuchungen zur Elementspeziesanalyse des Aluminiums in pflanzenrelevanten Proben mittels Mikrodialyse, Ionenchromatographie und ICP-AES-Detektion*, Philipps-Universität Marburg **2006**.
- [109] V. Dessaignes, *Liebigs Ann. Chem.* **1854**, 89, 339.
- [110] Demoles, *Journal B.* **1877**, 10, 1788.
- [111] B. Bak, *Liebigs Ann. Chem.* **1939**, 537, 286.
- [112] Oppenheim, *Chem. Berichte* **1875**, 422, 1456.
- [113] R. Ciriminna, M. Pagliaro, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 383.
- [114] Deichsel, *Zeitschrift für Chemie* **1865**, 69.
- [115] Conrad, Bischoff, *Liebigs Ann. Chem.* **1881**, 209, 220.
- [116] S. Oswal, *Indian Chem. Soc.* **1986**, 63, 837.
- [117] M. Senapati, G. P. Panigrahy, S. N. Mahapatro, *J Org. Chem.* **1985**, 50, 3651.
- [118] G. Kramer, in Dissertation *Deprotonierte Zuckersäuren als Liganden in Kohlenhydrat-Metall-Komplexen*, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.
- [119] A. K Powell, S. L. Heath, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 149, 59–80.
- [120] A. E. Martell, R. D. Hancock, R. M. Smith, R. J. Motekaitis, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 149, 311–328.
- [121] P. Rubini, A. Lakatos, D. Champmartin, T. Kiss, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 228, 137–152.
- [122] K. J. Powell, R. M. Town, *Aust. J. Chem.* **1995**, 48, 1030–1044.
- [123] R. E. Blanco, J. D. Perkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 2696–2700.
- [124] P. O'Brien, H. Salacinski, M. Motevalli, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1269–1296.
- [125] G. E. Hawkes, P. O'Brien, H. Salacinski, M. Motevalli, I. Abrahams, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1005–1011.
- [126] M. Clausén, L.-O. Öhman, P. Persson, *J Inorg. Biochem.* **2005**, 99, 716–726.
- [127] I. Shweky, A. Bino, D. P. Goldberg, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* **1994**, 33(23), 5161–5162.
- [128] M. Matzapetakis, C. P. Raptopoulou, A. Tsohos, V. Papaefthymiou, N. Moon, A. Salifoglou, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13266–13267.

- 
- [129] I. Gautier-Luneau, C. Merle, D. Phanon, C. Lebrun, F. Biaso, G. Serratrice, J.-L. Pierre, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2207–2219.
- [130] T. Fujino, Y. Hoshino, S. Igarashi, Y. Masuda, Y. Yukawa, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 11–18.
- [131] E. Asmus, *Zeitschrift für Anal. Chem.* **1960**, *187*(2), 104–116.





## Erklärung

Ich versichere, dass ich meine Dissertation

**Elementspeziesanalytik anionischer Aluminium-Carbonsäure-Komplexe  
mittels Ionenchromatographie**

selbständig, ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und mich dabei keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe. Die Dissertation wurde in der jetzigen oder einer ähnlichen Form noch keiner anderen Hochschule eingereicht und hat noch keinen sonstigen Prüfungszwecken gedient.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift



# Publikations- und Präsentationsliste

## Publikationen

- 12/2005 *Characterization of stable aluminium-citrate species as reference substances for aluminium speciation by ion chromatography*  
O. Happel and A. Seubert, *J. Chromatogr. A* **2006**, 1108, 68-75.
- 05/2006 *Aluminium – ein vielseitiges Element*  
O. Happel und A. Seubert, in *HighChem hautnah*; GDCh, **2006**.
- 05/2007 *Synthesis and structural characterization of two aluminium malate complexes*  
O. Happel, K. Harms and A. Seubert, *ZAAC* **2007**, 633, 1952-1958.

## Vorträge

- 01/2005 *Speziesanalyse anionischer Aluminium-Citrat-Komplexe*  
15. Doktoranden-Seminar des Arbeitskreises 'Separation Science' der GDCh im Kloster Banz
- 01/2007 *Speziesanalyse anionischer Aluminium-Malat-Komplexe mittels Ionenchromatographie*  
17. Doktoranden-Seminar des Arbeitskreises 'Separation Science' der GDCh in Hohenroda
- 09/2007 *Speziesanalytik von Aluminium-Carbonsäure-Komplexen mittels Ionenchromatographie*  
GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2007 in Ulm

## Poster

- 06/2004 *Speziesanalyse anionischer Aluminium-Citrat-Komplexe mittels Ionenchromatographie und ICP-AES-Detektion*  
Oliver Happel und Andreas Seubert  
A.M.S.El-Workshop:  
'Analytik als Werkzeug für die Klima- und Geoforschung'  
Alfred-Wegener-Institut, Bremerhaven
- 04/2005 *Anionische Aluminium-Citrat-Komplexe als Referenzmaterialien zur Speziesanalyse des Aluminiums mittels Ionenchromatographie*  
Oliver Happel und Andreas Seubert  
3. Conference über Ionenanalyse – CIA 2005, Berlin
- 09/2005 *Characterization of stable aluminium citrate species as reference for aluminium speciation by ion chromatography*  
Oliver Happel and Andreas Seubert  
Workshop des DFG-Graduiertenkolleg 826 über Elementspeziation:  
'Methodenentwicklungen und ihre Anwendungen in den Umwelt- und Lebenswissenschaften' an der Johannes Gutenberg Universität, Mainz
- 03/2007 *Aluminiumcitrat- und Aluminiummalat-Komplexe als Standards in der Al-Speziesanalytik mittels Ionenchromatographie\**  
Oliver Happel und Andreas Seubert  
a) 4. Conference über Ionenanalyse – CIA 2007, Berlin  
b) ANAKON 2007 –  
Tagung der Fachgruppe Analytische Chemie der GDCh in Jena  
\*Posterpreise bei CIA und ANAKON